ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGRÉGATION

du 20 Avril 1899

Section de Physique, Chimie et Toxicologie

ATMOSPHÈRE TERRESTRE

PAR

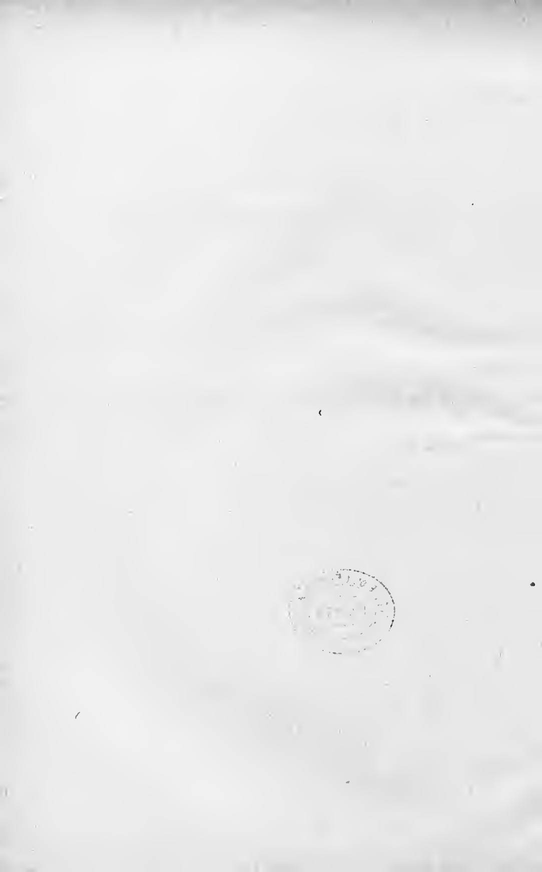
Eugène TASSILLY

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PHARMACIEN DE 1re CLASSE



PARIS
SOCIÉTÉ D'ÉDITIONS SCIENTIFIQUES
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE
4, Rue Antoine-Dubois, 4
1899



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGREGATION

du 20 Avril 1899

Section de Physique, Chimie et Toxicologie

L'ATMOSPHÈRE TERRESTRE

PAR

Eugène TASSILLY

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PHARMACIEN DE 1re CLASSE



PARIS

SOCIÉTÉ D'ÉDITIONS SCIENTIFIQUES

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

4, Rue Antoine-Dubois, 4

1899

JUGES DU CONCOURS

M. RICHE, *Président.*

MM. JUNGFLEISCH.
LE ROUX.
BOUCHARDAT.

MM. MOISSAN.
VILLIERS-MORIAMÉ.
MASSOL.

JUGES SUPPLÉANTS

MM. PRUNIER.
LEIDIÉ.

MM. GAUTIER.
OUVRARD.

SECRÉTAIRE

M.

CANDIDATS

MM. BÉLUGOU.
CAUSSE.
CAURO.
CHARON.
COUSIN.
DELÉPINE.
FONZES-DIACON.

MM. GUERBET.
IMBERT.
LEBEAU.
LEFÈVRE.
MOUREU.
MOURLOT.
TASSILLY.



INTRODUCTION

L'enveloppe gazeuse qui entoure le sphéroïde terrestre et à laquelle les physiciens et les astronomes assignent une hauteur limitée présente, malgré les causes multiples capables de modifier sa constitution, une composition sensiblement constante, exception faite de la présence accidentelle de certains corps d'importance secondaire. Cette constance ne peut résulter que d'échanges continuels entre l'atmosphère et le globe terrestre pris au total dans le seus organique, iuorganique et biologique.

Si nous considérons l'opiuion des anciens sur l'air, un de leurs quatre éléments, il est intéressant au point de vue philosophique de montrer par quelles successions de raisonnements on est arrivé à la conception moderne qui fixe aujourd'hui nos idées sur ce point.

L'étude de la composition de l'atmosphère nous conduit à exposer l'histoire de plusieurs corps importants par la place qu'ils y tiennent ou le rôle qu'ils y jouent. Tels sont l'oxygène, l'azote, l'anhydride carbonique, la vapeur d'eau. A côté de ceux-ci, d'autres non moins intéressants, quoique secondaires : ozone, composés azotés, carbures d'hydrogène, oxyde de carbone, etc., nous arrêteront quelque temps.

Il y aura également lieu d'insister d'une manière toute spéciale sur les nouveaux corps récemment découverts dans l'air et particulièrement l'argon.

Enfin, on ne saurait passer sous silence les poussières orga-

nisées qui jouent un si grand rôle dans la science moderne. Parmi ces diverses substances constituant l'air, les unes sont en proportion fixe : oxygène, azote, argon ; les autres existent en proportion variable.

L'étude détaillée des éléments de l'air nous amènera à examiner au moyen de quels cycles on peut expliquer cette invariabilité de nature et comment par le jeu des forces physiques et naturelles s'établit ce merveilleux équilibre.

Chapitre Premier

Les conceptions des anciens sur l'atmosphère

Les anciens, dans leurs spéculations quelquefois profondes sur l'origine des choses, mais où la physique et la métaphysique se confondaient le plus souvent, considéraient l'air comme un élément.

Tandis que les plus anciens philosophes de l'école ionienne, Thalès, Anaximandre, regardent l'eau comme la substance primitive d'où sont sorties, par des séparations successives, la terre, l'air et une sphère de feu qui enveloppe le tout comme une écorce, Anaximène, Diogène d'Appolinie (Ve siècle avant notre ère) font de l'air même, le principe universel.

Tout, dit Anaximène, résulte de l'air par raréfaction ou par condensation, autrement dit par l'échauffement ou le refroidissement. Par la raréfaction, l'air se change en feu ; par la condensation il devient le veut, puis les nuages, puis l'eau, puis la terre, puis les pierres. Ces corps simples forment ensuite les corps composés. Dans la formation du monde, l'air produit d'abord la terre, qu'Anaximène imaginait plate et portée par l'air infini en grandeur et embrassant le monde entier. On retrouve ces idées dans Diogène d'Appollinie. (1).

Plus tard on se bornait à distinguer l'*air* de l'*éther* ; le premier grossier, hétérogène, impur, est celui que nous respirons et où se produisent ce qu'on appelle aujourd'hui les phénomènes météorologiques; le second, plus subtil, plus pur, est la matière où nagent les corps célestes.

(1) Zeller. Philosophie des Grecs. T. I.

Sénèque (1) énonce le premier quelques idées se rapprochant des conceptions modernes. « L'air, dit-il, s'étend depuis l'éther le plus diaphane jusqu'à notre globe ; plus mobile, plus délié, plus élevé que la terre et que l'eau, il est plus dense et plus pesant que l'éther. Froid par lui-même et sans clarté, la chaleur et la lumière lui viennent d'ailleurs. Mais il n'est pas le même dans tout l'espace qu'il occupe ; il est modifié par ce qui l'avoisine. Sa partie supérieure est d'une sécheresse et d'une chaleur extrêmes et par cette raison raréfiée au dernier point, à cause de la proximité des feux éternels, et de ces mouvements si multipliés des astres et de l'incessante circonvolution du ciel. La partie de l'air la plus basse et la plus proche du globe est dense et néhuleuse, parce qu'elle reçoit les émanations de la terre. La région moyenne tient le milieu, si on la compare aux deux autres, pour la sécheresse et la ténuité ; mais elle est la plus froide des trois. »

Ailleurs Sénèque s'exprime ainsi : « L'air est contigu à la terre, la juxtaposition est telle, qu'il occupe à l'instant l'espace qu'elle a quitté.... Son élasticité se prouve par sa rapidité et sa grande expansion. L'œil plonge instantanément à plusieurs milles de distance ; un seul son retentit à la fois dans des villes entières ; la lumière ne s'infiltre pas graduellement, elle inonde d'un jet toute la nature. »

Dès le VIIIe siècle, la notion des gaz apparaît et Geber les désigne sous le nom d'esprits. Roger-Bacon, quatre siècles plus tard, signale un air qui est l'aliment du feu et un autre qui éteint le feu.

Le rôle de l'air dans la respiration est entrevu au XVe siècle par Basile Valentin. « L'air, dit-il, est nécessaire à tous les animaux de même qu'aux poissons. Les poissons périssent dans les étangs couverts de glace, parce qu'il leur manque l'air indispensable à la respiration. »

(1) **Quæstiones naturales, Lib. II.**

Au seizième siècle, Paracelse (1) émet des idées encore plus remarquables en ce sens qu'il assimile la respiration à une combustion. C'est l'air qui fait vivre tous les êtres, c'est l'air qui détermine la combustion du bois. S'il n'y avait pas d'air, tous les êtres animés mourraient asphyxiés. L'homme meurt, comme le feu, quand il est privé d'air. Enfin d'une manière fort originale, Paracelse compare le globe terrestre enveloppé de l'air, au jaune d'œuf nageant au milieu du blanc.

Vers la même époque, Léonard de Vinci s'exprime de la même manière : « Lorsque l'air n'est pas dans un état propre à recevoir la flamme, il n'y peut vivre ni flamme, ni aucun animal terrestre ou aérien. » En même temps, il émet l'idée juste de l'absorption de l'air ou d'une partie de ses éléments dans le phénomène de la combustion. Le feu, dit-il, détruit sans cesse l'air qui le nourrit, il se ferait du vide, si d'autre air n'accourait pas. (2).

Joseph Duchesne, plus connu sous le nom latinisé de Quercetanus, entrevit une relation entre l'azote de l'air et l'azote des nitrates « In sale petræ spiritus qui est de natura aëris, et qui tamen flamman concipere haud possit, sed huic potius contrarius (3). »

Agricola (4), dans le 4e livre de son traité « De la nature des choses qui émanent de la terre, » mentionne des cavernes d'où s'élèvent des airs délétères.

Jérôme Cardan parle d'un gaz (flatus) qui « alimente la flamme et rallume les corps présentant un point en ignition ». Ce gaz ne peut être que l'oxygène ou l'oxyde azoteux.

L'auteur remarque, en outre, que « ce même corps existe dans le salpêtre. »

(1) Bücher und Schriften des edlen hochgelehrten und bewehrten philosophi medici Philippi Theophrasti Bombast von Hohenheim, Paracelsi genannt.... durch Johannem Huserum Brisgoium. Bâle 1589, 10 vol. in-4°. T. I, p. 14.

(2) Notice de quelques articles appartenant à l'histoire naturelle et à la chimie, tirés de l'essai sur les ouvrages de Léonard de Vinci par Venturi.

(3) De priscorum philosoph. medicinæ materia, lib. I, C. 3.

(4) De natura eorum quœ effluunt ex terra. Bâle, in-fol. 1657.

Dans le traité « De varietate rerum » (1) Cardan divise implicitement les corps en combustibles et non combustibles et il établit, contrairement à l'autorité de ses prédécesseurs, que le feu, principe destructeur, n'est pas un élément. Il n'est d'ailleurs pas toujours aussi heureux et s'il admet que la *rouille* provient d'un *humide aqueux* (ab humido aqueo), il ne croit pas que le principe de la rouille existe dans l'air (2).

Parmi les savants qui, au XVII[e] siècle, firent le plus avancer la science en ce qui concerne ces matières, il faut citer d'abord Van Helmont, puis Robert Boyle, enfin Jean Mayow.

Van Helmont (né à Bruxelles en 1577, mort le 30 décembre 1644) eut le premier le mérite d'attirer l'attention des observateurs sur les fluides aériformes. Ces corps, jusqu'alors vaguement entrevus, furent désignés par lui sous le nom de *gaz* ou *gas*, dérivant par corruption de gahst (geist), qui signifie esprit. Il ne savait point les recueillir et déclare que le gaz ne peut être emprisonné dans aucun vaisseau, car il brise tous les obstacles pour aller se mélanger avec l'air (3). Van Helmont étudia plus particulièrement le gaz sylvestre, aujourd'hui anhydride carbonique, annonçant formellement que le gaz produit par la combustion du charbon est le même que celui qui prend naissance pendant la fermentation qu'il définit « la mère de la transmutation, divisant les corps en atomes excessivement petits. »

Il reconnut que le gaz sylvestre pouvait exister dans les cavernes, mines, celliers, ainsi que dans les eaux minérales, enfin qu'il se formait dans l'action d'un acide sur les produits calcaires ou dans les intestins pendant la putréfaction.

Ce savant connaissait plusieurs espèces de gaz.

(1) H. Cardani, Mediolanensis, Medici, De rerum varietate. Lib. XVII. Basil. 1557, in-8°.

(2) Loc. cit., lib. IV, c. 16, p. 157.

(3) Ortus medicinæ, id est initia physica inaudita, progressus medicinæ novus in morborum ultionem ad vitam longam, edente auctoris filio. Editio quarta Lugduni. 1 vol. in-fol. 1656. Edit. française par le Comte en 1670, in-4°.

« Ainsi, dit-il, les gaz diffèrent entre eux selon la matière, la forme, le lieu, le ferment, les propriétés. Ils sont aussi variables que les corps d'où ils proviennent. »

En ce qui concerne les éléments, il partage tantôt les opinions des alchimistes, tantôt celles des philosophes grecs.

Cependant il démontre clairement que l'eau ne peut être transformée en air, ni l'air en eau.

« Sans doute l'eau, dit-il, peut être réduite en vapeur ; mais ce n'est là que de la vapeur, c'est-à-dire, de l'eau dont les atomes sont raréfiés et qui se condensent aussitôt par l'action du froid pour reprendre leur état primitif. »

« La vapeur d'eau qui existe dans l'air d'une manière invisible et qui se résout dans certaines conditions en pluie, est celle qui se rapproche le plus de la nature des gaz. »

« L'air, ajoute-t-il, est un élément sec qui ne peut être liquéfié ni par le froid ni par la compression ; l'air n'est donc point une métamorphose de l'eau, qui est l'élément humide. »

Enfin, la flamme est, selon l'auteur, un gaz incandescent ou une vapeur allumée « Atque imprimis indubium est, quia flamma sit fumus ascensus, et quod fumus sit corpus gas. » Cette observation est demeurée exacte.

Boyle, que Boerhave a surnommé, justement, l'ornement de son siècle, naquit à Lismore, en Irlande, le 25 janvier 1626. Favorisé par la fortune de la naissance, il refusa les honneurs, auxquels il pouvait aisément prétendre, pour consacrer entièrement sa vie à la science. Ses travaux recueillis par Birel forment la matière de cinq volumes in-fol. publiés à Londres en 1644. Il mourut dans cette ville le 30 décembre 1691.

Boyle a contribué puissamment à l'histoire du sujet qui nous occupe. Tout d'abord, il conteste la nature élémentaire de la terre, de l'air, de l'eau et du feu et il prévoit l'existence possible d'un grand nombre de corps simples, puis il s'attache à prouver expérimentalement que le feu arrange seulement les molécules dans un autre ordre.

Boyle définit l'air « un fluide ténu transparent, compressible, dilatable, enveloppant la surface de la terre jusqu'à une hauteur considérable et se distinguant de l'éther en ce qu'il réfracte les rayons du soleil.

» Il pense que l'air, sur la nature duquel on est loin d'avoir dit le dernier mot, est une matière complexe, et qu'il se compose de trois espèces différentes de molécules : la première proviendrait des exhalaisons des eaux, des minéraux, des végétaux, des animaux existant à la surface de la terre ; la seconde, beaucoup plus subtile, consisterait dans les effluves magnétiques émis par la terre et produisant, par leur choc avec les matières innombrables émanant des astres, la sensation de la lumière ; enfin, la troisième espèce ne serait autre chose que la portion essentiellement dilatable de l'air, compressible et élastique, comme le ressort d'une montre. » (1).

Ailleurs (2) Boyle écrit :

« Les écolès enseignent que l'air est un élément chaud et humide et par suite un corps simple et homogène. Plusieurs philosophes modernes ont pourtant renoncé justement à admettre cette pureté élémentaire de l'air, mais bien peu semblent penser que c'est un corps aussi complexe qu'il doit l'être en réalité. L'atmosphère, disent-ils, n'est pas absolument pure, mais elle ne diffère de l'air pur et simple que comme l'eau trouble de l'eau claire. Notre atmosphère, à mon avis, est formée non seulement d'un éther très pur, d'une matière subtile répandue dans tout l'univers, mais en outre d'un grand nombre des innombrables exhalaisons du globe terrestre ; ou les différents matériaux qui la composent, unis peut-être à certaines émanations des corps célestes, forment ensemble une agrégation confuse de différents effluves. Parmi les effluves de l'atmosphère, une portion importante doit être de nature saline et flotte inégalement dans ce vaste océan ; elles semblent en

(1) Hoefer. Histoire de la Chimie. Tome II, p. 152.
(2) Memoirs for a general history of air. Edit. 1725, vol. III, p. 126.

effet ue pas être également réparties, mais sont de différentes sortes et en quantités différentes, suivant les lieux ou les saisons. »

Boyle démontre également que les corps en combustion ont besoin d'air et qu'ils s'éteignent dans le vide.

En faisant réagir du fer sur un mélange d'huile de vitriol et d'eau commune, il prépare un air artificiel et indique le moyen de le recueillir par déplacement dans un vase rempli du même liquide acide. L'étude physique de l'air le conduit à la loi qui, en Angleterre, porte son nom, alors qu'en France on la désigne plus généralement sous le nom de Loi de Mariotte ; en même temps, il indique pour la densité de l'air par rapport à l'eau la valeur 1 : 853 17/29 (1). C'est lui qui, parmi les savants de son temps, a donné de cette quantité l'évaluation la plus exacte.

En ce qui concerne la respiration, Boyle, ainsi que Drebbel et quelques autres physiciens, admet qu'elle a pour effet de purifier le sang et de lui enlever dans les poumons une matière excrémentitielle. Cette opération est-elle due à la totalité ou à une partie de l'air? Boyle, comme Drebbel, penche pour la seconde hypothèse, mais sans se prononcer catégoriquement, car comme il l'avoue lui-même, il n'a pu réussir à isoler cette portion de l'air éminemment respirable. Il se borne à conclure qu'il y a quelque substance vitale, disséminée dans toute l'atmosphère, qui intervient dans les principaux phénomènes chimiques.

Dans le traité « le feu et la flamme pesés dans une balance », Boyle nous met au courant de ses recherches sur l'augmentation de poids des métaux par la calcination, qu'il attribue à une fixation d'une partie de la matière du feu. Ce sujet avait avant lui tenté de nombreux expérimentateurs.

D'après M. Berthelot (2) « L'existence des oxydes métalliques et leur formation au moyen des métaux étaient connus

(1) Works of Boyle. Physico-mechan experim. Vol. II, p. 515.

(2) Introduction à l'étude de la Chimie des anciens, p. 228, 232, 233.

de toute antiquité. Les observateurs grecs et latins en faisaient une classe de corps déterminés. On les appelait tantôt les *rouilles* des métaux, tantôt les *métaux brûlés*. Le même savant cite deux phrases de Geber d'après lesquelles le plomb et l'étain augmenteraient de poids pendant les traitements de transmutation.

Eck de Sulzbach, au XVe siècle, avait constaté l'augmentation de poids notable éprouvé par 6 livres de mercure et d'argent amalgamés chauffés dans quatre vases différents pendant huit jours.

Paracelse, lui-même, dit que l'augmentation de poids, que subit l'étain, quand on le calcine, est due à une portion de l'air qui s'unit au métal.

D'après Césalpin (1), la crasse (sordes) qui recouvre le plomb exposé à l'air humide, provient d'une substance aérienne qui augmente le poids du métal « Aëra substantia efficit veluti sordem circa plumbum, unde augetur ejus substantia. »

Tacchenius, qui vivait vers le milieu du XVIIe siècle, affirme que le plomb augmente d'un dixième de son poids, lorsqu'il se transforme en minium, il paraît avoir sur ce sujet les mêmes idées que Boyle et attribue cette augmentation à la flamme (2). Comme on le voit, l'augmentation de poids que subissent les métaux sous l'influence de la chaleur est un fait connu depuis longtemps. Cependant il n'avait jamais fait l'objet d'un travail spécial et important avant l'époque où Jean Rey publia ses « Essays sur la recherche de la cause pour laquelle l'Estain et le Plomb augmentent de poids, quaud on les calcine (3). »

(1) De metallicis libri tres, Andrea Cæsalpino Aretino, medico et philosopho auctore. Nuremberg, in-4°, 1602, lib. III, C. 47.

(2) Hippocrates chemicus qui navissimi salis antiquissima fundamenta ostendit. Venise 1666, in-12, p. 210.

(3) « Essays de Jean Rey, docteur en médecine, sur la recherche de la cause pour laquelle l'Estain et le Plomb augmentent de poids quand on les calcine. 8° A Bazas, par Guillaume Millanges, imprimeur ordinaire du Roi, 1630, 142 p. M. S. Lettre du P. Mersenne à M. Rey, et la réponse de M. Rey sur le sujet de son livre. »

Vers 1630, ce médecin périgourdin annonça que l'étain augmente de poids par la calcination et « que ce surcroît de » poids vient de l'air qui dans le vase a esté espessi, appesanti » et rendu aucunement adhésif par la vehemente et longuement » continuée chaleur du fourneau ; lequel air se mesle avecques » la chaux (à ce aydant l'agitation fréquente) et s'attache à ses » plus menües parties ; non autrement que l'eau appesantit le » sable que vous jettez et agitez dans icelle, par l'amoitir et » adherer au moindre de ses grains. »

De plus Jean Rey prétend que l'augmentation de poids de la chaux est limitée.

« L'air espessi s'attache à elle, et va adherant peu à peu » jusqu'aux plus minces de ses parties ; ainsi son poids augmente » du commencement jusques à la fin ; mais quand tout en est » affublé elle n'en sçaurait prendre davantage ».

Pour ses expériences Jean Rey se servit de la balance. A cette occasion il est important de signaler, de nombreux auteurs prêtant à Lavoisier l'introduction de la balance dans les laboratoires, que cet instrument est connu de toute antiquité. Selon M. Berthelot (1) « les alchimistes gréco-égyptiens auteurs du papyrus de Leyde, le plus vieux monument connu de notre science, procèdent continuellement par pesées ».

Dans une lettre de Rey à Mersenne (2), il est question d'une balance que la 32e partie d'un grain fait trébucher, or, un grain valait cinq centigrammes, on pouvait donc faire des pesées exactes à deux milligrammes près.

Les essais de Jean Rey fussent sans doute difficilement passés à la postérité sans Bayen, qui, en 1777, eut l'idée de faire réimprimer cet ouvrage, alors très rare, dans le but de contester à son rival Lavoisier, dont il était jaloux, la priorité

(1) Notice historique sur Lavoisier, lue dans la séance publique annuelle de l'Académie des Sciences du 30 décembre 1889, p. 22.

(2) Hallopeau et Poisson. Les essays de Jean Rey. Rev. Scientifique, 13 septembre 1890, p. 66.

de la découverte sur laquelle nous aurons à insister dans la suite.

Dans une lettre à l'abbé Rozier, il s'exprime ainsi : (1)

« Voudriez-vous, Monsieur, concourir avec moi, à faire connaître l'excellent ouvrage de Jean Rey. Votre journal se lit dans toute la France ; il est répandu dans les pays étrangers ; si vous vouliez y insérer la note ci-jointe (2), les chimistes de tous les pays sauraient, en peu de temps, que c'est un Français qui, par la force de son génie et de ses réflexions, a deviné le premier la cause de l'augmentation de poids qu'éprouvent certains métaux, lorsqu'en les exposant à l'action du feu, ils se convertissent en chaux, et que cette cause est précisément la même que celle dont la vérité vient d'être démontrée par les expériences que M. Lavoisier a lues à la dernière séance publique de l'Académie des Sciences. »

Le plan de Bayen ne fut pas réalisé. La gloire de Lavoisier n'y a rien perdu et la science y a gagné de mieux connaître Jean Rey.

La modestie de ce savant est grande, il n'hésite pas à reconnaître la part de ses prédécesseurs dans l'étude de ces phénomènes et cite Cardan, Scaliger, Cœsalpin, mais il sait revendiquer cependant ce qui lui est personnel.

Malgré ces travaux, la question avançait fort lentement et la constatation du phénomène n'entraînait pas infailliblement son interprétation exacte.

C'est ainsi que Lémery, qui vivait environ 50 ans après Jean Rey, c'est-à-dire à la même époque que Boyle, attribue, comme ce savant, l'augmentation de poids aux corpuscules ignés qui se sont unis au métal pendant la calcinatiou.

« Les pores du plomb, dit-il (3), sont disposés en sorte que les corpuscules du feu s'y étant insinués, ils demeurent liés et

(1) Essays de Jean Rey. Edit. Gobet, Paris, Ruault, 1777, p. XIII.
(2) Cette note est un sommaire de l'ouvrage de Jean Rey.
(3) Cours de Chymie, p. 119.

agglutinés dans les parties pliantes et embarrassantes du métal, sans en pouvoir sortir, et ils en augmentent le poids. Réciproquement, dans la revivification du plomb opérée par fusion, le métal demeure moins pesant qu'il n'était avant qu'on ne l'eut réduit en chaux, à cause de la perte qui s'est faite des parties sulfureuses. »

Au milieu de ce dédale de faits et d'hypothèses parfois ingénieuses, souvent erronées, les savants de cette époque n'avaient pas su dégager complètement la vérité.

« Tantôt on voyait les métaux augmenter de poids, tantôt, au contraire, les corps combustibles disparaissaient en brûlant, laissant à peine quelques traces de cendre ou de terre comme résidu. De là cette opinion en apparence évidente que les corps combustibles sont susceptibles de se changer dans la matière des éléments du feu ; ou plutôt de régénérer cette matière qui y était réputée latente. Le soufre renferme du feu en abondance, disait déjà Pline dans l'antiquité. Ce même élément du feu semblait au contraire se fixer sur les corps qu'il transformait, tels que les métaux. »

« La notion du feu, celle des matières combustibles, celle des esprits volatils, nos vapeurs et nos gaz d'aujourd'hui furent aussi associés et confondus au moyen âge et jusqu'au XVIIIe siècle, par un syncrétisme étrange, mais inévitable (1). »

Cependant les progrès des sciences en général tendaient à porter l'esprit humain à déduire des faits un corps de doctrine. De là est née la théorie du phlogistique de Stahl.

En voici la substance : Les corps combustibles renfermaient un principe spécial susceptible de se transformer en la matière du feu, l'un des quatre éléments des anciens. Les corps combustibles étaient formés par l'union d'une terre avec le principe nommé phlogistique, qu'ils perdaient sous l'influence d'une élévation de température.

(1) Berthelot. Révolution chimique, p. 28.

Les métaux chauffés perdaient du phlogistique en se changeant en terre. D'autre part, si l'on ajoutait à une terre du phlogistique ou un corps capable d'en fournir, un combustible par exemple, on reconstituait le métal primitif.

Cette théorie présentait un certain caractère de généralité, qui faisait dire à Macquer. « La combustion est le dégagement du principe de l'inflammabilité. »

La doctrine de Stahl, étendue habilement aux principaux faits de la chimie d'alors, parut si claire, qu'elle fut fort bien accueillie par trois générations de savants. Ses disciples ne l'abandonnèrent qu'à regret et plusieurs d'entre eux lui restèrent fidèles jusqu'à leur mort, notamment Priestley et La Méthérie.

La découverte et l'étude des principaux gaz portèrent un coup funeste à la théorie du phlogistique.

Avant de montrer comment s'est établie la chimie pneumatique, il est intéressant de signaler les travaux de quelques savants qui, avant cette époque et à la suite de Van Helmont et de Boyle, firent faire quelques progrès à la question.

Parmi ceux-ci, il y a lieu de signaler en première ligne Mayow, né à Londres en 1643. Docteur en droit et médecin, il écrivit à l'âge de 25 ans deux essais sur la *respiration*, puis quelques années plus tard il produisit le traité (1) qui l'a rendu célèbre.

Des extraits de cet ouvrage furent insérés dans les *Philosophical Transactions* de la Société Royale de Londres.

M. Ramsay (2) fait ressortir avec beaucoup de talent la contribution de Mayow à la chimie de l'atmosphère.

Ce savant, en effet, ajouta quelques faits nouveaux à ceux

(1) Tractatus quinque medico-physici, quorum primus agi de sal nitro et spiritu nitro aero; secundus, de respiratione; tertius, de respiratione fœtus in utoro et ovo ; quartus, de motu musculari et spiritibus animalibus; ultimus, de rachitide; Studio Joh Mayow LLD et Medici, nec non. Coll. omn., Anim in Univ· Oxon. Socii e Theatro Sheldoniano. An. Dom, MDCLXXIV.

(2) Les gaz de l'atmosphère. Trad. Charpy, Paris 1898.

connus de ses devanciers et eut le rare mérite de choisir, afin d'en tirer des déductions personnelles, ceux qui se rapprochaient le plus de la vérité.

« L'atmosphère est, d'après Mayow, formée par les particules de deux sortes de gaz, au moins ; les unes, appelées particules *nitro-aériennes*, sont nécessaires à l'entretien de la vie et de la combustion des corps inflammables ; les autres, qui subsistent quand le premier constituant a disparu, sont incapables d'entretenir la vie ou la combustion. La portion qui est nécessaire à la vie, est introduite dans le sang par la respiration. Elle est la principale cause du mouvement et des plantes. »

« Les particules nitro aériennes doivent exister dans le nitre et en quantité notable. Mais il est probable que ces particules doivent être contenues dans l'esprit de nitre, car elles n'existent pas dans l'alcali. »

Ailleurs, Mayow fait remarquer que l'augmentation de poids que subit l'antimoine, après avoir brûlé sous l'influence des rayons solaires concentrés au moyen d'une lentille, s'explique difficilement si elle n'est pas due à l'absorption des particules nitro-aériennes et au feu.

Tous les acides contiennent, d'après ce savant, des particules d'air comburant car les acides présentent entre eux une grande similitude.

C'est ainsi que Mayow compare l'action de l'acide nitrique à celle de l'oxygène sur l'antimoine, ces deux substances étant capables de fournir au même titre un *bezoard* (oxyde d'antimoine). Il fait intervenir l'air comburant dans la formation de la rouille et montre les analogies qui existent au point de vue de l'action de cette même substance dans la combustion du soufre et la transformation de la pyrite en vitriol vert. Dans les deux cas on obtient finalement de l'acide sulfurique.

Ses idées sont généralisées dans cette phrase « J'ai essayé de montrer que tous les acides sont formés de certaines particules salines rendues fluides par les particules nitro-aériennes. »

Reprenant une expérience de Boyle qui montre qu'une flamme s'éteint plus rapidement dans le vide que dans l'air, Mayow la discute en faisant remarquer que l'air comburant ne constitue pas la totalité de l'air ordinaire, car une chandelle s'éteint dans l'air confiné dans une cloche alors qu'elle contient encore une notable quantité d'air, mais celui-ci a perdu en partie son élasticité, autrement dit a diminué de volume.

Les idées de Mayow sur la fermentation et la respiration sont aussi intéressantes. Il remarque que la chaleur animale est due à l'absorption des particules d'air comburant par l'animal, et que le pouls est excité par la respiration.

Tout cela est extrêmement remarquable et si une mort prématurée ne l'eût ravi à la science à l'âge de 37 ans, en 1679, on est en droit d'admettre que l'œuvre des chimistes de la fin du XVIIIe siècle eût été accomplie un siècle plus tôt; elle comprend : 1° la découverte des principaux gaz ; 2° la composition de l'air et de l'eau ; 3° le rôle de l'oxygène dans la respiration et la combustion.

Chapitre II

La chimie pneumatique et la véritable composition de l'air

« L'air est un des quatre éléments, très liquide, fort transparent, visible, un peu pesant, le plus grand et le plus puissant de tous les ressorts. Il est lui seul en plus grande quantité que tous les trois autres ensemble, car il enveloppe de toutes parts le globe de la terre et des eaux, à une hauteur considérable (1). »

Ainsi s'exprimait au commencement du dix-huitième siècle Moitrel d'Elément, ingénieur français, qui, dans un petit volume dédié fort galamment aux dames, indique la « manière de rendre l'air visible et assez sensible pour le mesurer par pintes, ou par telle autre mesure qu'on voudra, etc. ». Nous n'insisterons pas sur cet ouvrage qui se définit suffisamment de lui-même, mais nous ferons remarquer combien cet auteur, en qualifiant l'air d'élément, paraissait ignorer les travaux de Boyle et de Mayow.

En Angleterre, Hales avait indiqué également les procédés permettant de recueillir et de manier les gaz sur l'eau.

Ce savant avait eu entre les mains un certain nombre de gaz obtenus par pyrogénation et par fermentation ou encore dans l'action des acides sur les métaux, mais il ne sut pas dégager une idée générale de ces faits d'expérience, étant trop pénétré de l'identité de tous ces airs.

(1) Page 196 de l'ouvrage édité à la suite des Essays de Jean Rey, par Gobet, en 1777.

Hales conclut en considérant les différents gaz comme des modifications de l'air qui, lui-même, possédait une nature *cahotique* « comprenant des particules élastiques mais aussi des particules d'air non élastique. »

Dans son principal ouvrage, il énonce cependant cette grande vérité : « l'air joue un rôle important dans la croissance et la production des animaux et des végétaux » ; et ailleurs, il dit qu'une certaine quantité d'air est absorbée par les plantes. C'est en cherchant à dégager cet air sous l'influence de la chaleur qu'il obtint par pyrogénation de matières d'origine végétale ou animale, tous ces gaz dont il ne sut pas distinguer la véritable nature quoiqu'ayant à sa disposition à peu près toutes les données du problème.

Ce fut Black qui, le premier, en 1757, fit une étude méthodique et rationnelle de l'acide carbonique. Dans un travail demeuré célèbre il institua la méthode par laquelle on établit la fixation et le départ alternatifs d'un corps gazeux. C'est ainsi que l'air fixe, en s'unissant à la chaux, lui enlève sa causticité et qu'il en peut être régénéré par la chaleur ou les acides. De plus, il peut passer de la potasse à la magnésie quand on précipite du sel d'Epsom, par l'alcali fixe commun ($CO^3 K^2$). Il reconnut d'autre part que le *gaz sylvestre* de Van Helmont, produit pendant la fermentation, était de l'air fixe qu'on obtient également dans la combustion du charbon. L'existence d'un air distinct de l'air ordinaire et élastique comme lui, se trouvait nettement établie. Les travaux de Black servirent de modèle à Lavoisier, qui ne cachait pas son admiration pour « le savant illustre qui, le premier, a réuni et mis en corps de doctrine le phénomène de la fixation de l'air dans les corps ». Dix ans après les travaux de Black, Cavendish démontra l'existence d'un gaz nouveau, l'*air inflammable*, aujourd'hui l'hydrogène.

En 1772, Rutherford détermina la nature de l'azote. Il définit l'atmosphère comme un fluide subtil et transparent dans lequel flottent les nuages et s'élèvent les vapeurs. Tout indique sa

nécessité pour la vie animale et végétale. Il est pesant et élastique. Il peut être fixé à d'autres corps ; mais l'air qu'on en retire par distillation diffère de l'air ordinaire, vital, salubre, et est souvent appelé air méphitique ou empoisonné.

Pour isoler l'azote, Rutherford enlevait l'oxygène au moyen d'un corps combustible, charbon, phosphore ou une chandelle, puis l'acide carbonique par un alcali ou la chaux, le résidu était de l'azote. Ce gaz, quoique incombustible, était désigné par lui sous le nom d'air phlogistiqué, erreur partagée par Priestley qui, lui aussi, avait obtenu l'azote peut être même avant Rutherford, car il parle du gaz qui reste après une combustion et l'absorption de l'air fixe produit.

En effet ce même savant, de 1771 à 1774, découvrit les principaux gaz aujourd'hui connus : *air déphlogistiqué* (oxygène), *air phlogistiqué* (azote), *air nitreux* (oxyde azotique), *air nitreux déphlogistiqué* (oxyde azoteux), *air tiré de l'esprit de sel* (acide chlorhydrique), *air tiré de l'acide vitriolique* (anhydride sulfureux), *air alcalin* (ammoniaque).

L'air inflammable (notre oxyde de carbone) produisant de l'acide crayeux par combustion fut entrevu en 1777 par Lavoisier. Enfin le *gaz des marais*, découvert par Volta en 1778, le *gaz spathique* (fluorure de silicium) et le *gaz muriatique déphlogistiqué* (chlore) isolés par Scheele de 1771 à 1774, vinrent compléter cette série.

La notion d'un élément gazeux unique disparaissait pour faire place à celle d'un état physique applicable à un grand nombre de corps.

Mais Priestley, malgré ses nombreuses découvertes, était incapable d'en tirer des conclusions; aussi mourut-il en 1804 dans l'impénitence finale, attaché obstinément à la théorie du phlogistique, pourtant bien abandonnée à cette époque. Ce fut Lavoisier qui, se basant sur ses expériences personnelles et sur celles de ses contemporains, parvint à édifier une théorie nouvelle qui, pour mettre en quelque sorte son origine en évidence,

fut désignée sous le nom de « Chimie pneumatique ». L'étude et la découverte des principaux gaz contribuèrent, en effet, puissamment à sa naissance.

Dans ce but il entreprend une série d'expériences et, dit alors l'illustre Dumas (1), « ce n'est qu'au bout de 10 ans, » lorsque les vues de son génie sont transformées en convic- » tions inébranlables qu'il se résume, concentre ses forces, » saisit au corps le phlogistique, le presse, l'accable d'arguments » irrésistibles, et d'un seul coup le renverse foudroyé. »

Les premières expériences de Lavoisier sont relatives à l'augmentation de poids que subissent les métaux en se changeant en chaux.

Ce fait ne présentait en soi rien de nouveau, comme nous l'avons fait remarquer, il avait été observé par un grand nombre de savants, mais parmi ceux-ci aucun, même Mayow, n'en avait déduit la véritable interprétation.

Lavoisier, dès le début de ses recherches, en concevait l'importance. « Les opérations par lesquelles on peut parvenir à fixer de l'air sont : la végétation, la respiration des animaux, la combustion, dans quelques circonstances la calcination, enfin quelques combinaisons chimiques. C'est par ces expériences que j'ai cru devoir commencer. » Son premier ouvrage (2) renferme effectivement des expériences originales sur la calcination des métaux et la réduction des chaux métalliques.

Il démontre, contrairement à la théorie de Stahl, que la calcination des métaux résulte de l'union du métal avec l'air et non de la séparation d'une portion du phlogistique préalablement combiné au métal, cet agent devenant inutile à l'explication des phénomènes.

Lavoisier cherche ensuite à régénérer le métal ; pour cela, il chauffe le minium avec du charbon et le plomb est mis

(1) Philosophie chimique.

(2) Opuscules physiques et chimiques, 1774.

à nu, en même temps qu'il se dégage un fluide (acide carbonique), que Lavoisier confond tout d'abord avec l'air.

Priestley était arrivé à une confusion du même ordre, résultant de l'ignorance de la véritable nature de l'oxygène et de l'acide carbonique.

Cependant, un esprit tel que Lavoisier ne pouvait demeurer longtemps dans cette erreur.

Dès 1774 (1), il formulait sur la composition de l'air des hypothèses du plus haut intérêt.

« Cet air dépouillé de sa partie fixable (sur les métaux dans la calcination), est en quelque façon décomposé, et il m'a paru résulter de cette expérience un moyen d'analyser le fluide qui constitue notre atmosphère et d'examiner les principes qui le constituent. Je crois être en état d'assurer que l'air, aussi pur que l'on puisse le supposer, soit dépouillé de toute humidité et de toute substance étrangère, loin d'être un être simple, un élément, comme on le pense communément, doit être rangé au contraire.... dans la classe des mixtes, et peut-être même dans celle des composés. »

Au moment où Lavoisier allait probablement isoler les composants de l'air, Priestley découvrit l'oxygène.

Bayen avait remarqué que dans l'action de la chaleur sur le *précipité per se* il se dégage un gaz qu'il avait assimilé à celui recueilli par Lavoisier dans la réduction du minium par le charbon. Ce fut ce même précipité per se qui, sous l'action des rayons solaires concentrés à l'aide d'une forte lentille, fournit à Priestley de l'oxygène qu'il désigna sous le nom *d'air déphlogistiqué* en même temps qu'il donnait le nom d'*air phlogistiqué* à l'azote, découvert en chauffant de l'air au contact des métaux (2). Il obtint un résidu éteignant les chandelles, impropre à la respi-

(1) Journal de Physique de l'abbé Rozier.

(2) Antérieurement, le physicien Hawskesbee avait remarqué que l'air ayant passé sur des métaux incandescents renfermés dans des tubes, est irrespérable, et éteint la flamme d'une *bougie*. Hoefer, op. cit., p. 157.

ration et incapable de provoquer la calcination des métaux. Au contraire, l'oxygène activait la flamme d'une chandelle, agissait sur les métaux et favorisait la respiration.

Cette dernière propriété provoqua un enthousiasme considérable et l'on crut à ce moment pouvoir reculer les bornes de l'existence humaine. « Les rêves de la chimie, dit M. Berthelot, ont toujours été sans limites ».

La théorie du phlogistique ne permettait pas à Priestley de tirer de ses découvertes tout ce qui faisait leur valeur, car elles le conduisaient à admettre l'unité matérielle de l'air. Lavoisier, dont l'esprit était dégagé de ces considérations chimériques, discute les mêmes expériences et en tire cette conclusion : *L'air n'est pas un corps simple, mais un mélange de deux gaz différents : l'air vital et la mofette ou azote ; mais le phlogistique n'a rien à voir dans sa composition.*

Ses expériences sur la formation des chaux le conduisent à affirmer que le « principe qui s'unit aux métaux pendant leur calcination, qui en augmente le poids et les constitue à l'état de chaux, n'est autre que la portion de l'air la plus salubre et la plus pure ».

Plus tard il réalise la fameuse expérience demeurée classique : l'absorption de l'air vital par le mercure avec production d'un résidu : l'azote, puis la régénération de l'air vital par l'action de la chaleur sur la chaux du mercure.

Il complète cette analyse de l'air, par une synthèse effectuée en mélangeant à la mofette une certaine quantité d'air vital régénéré de la chaux du mercure en proportions correspondantes à celles fournies par l'analyse.

Dans le chapitre III de son *Traité élémentaire de Chimie* (1), Lavoisier décrit cette mémorable expérience de la façon suivante :

(1) Traité élémentaire de Chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes. Paris, Cuchet, libraire, 2 vol. in-8°, 1789.

Un sommaire de cet ouvrage fut inséré dans le second volume des *Annales de Chimie*, p. 226.

« J'ai pris un matras de 36 pouces environ de capacité, dont le col était très long et avait 6 à 7 lignes de grosseur intérieurement. Je l'ai courbé de manière qu'il pût être placé dans un fourneau tandis que l'extrémité de son col irait s'engager dans une cloche, placée dans un bain de mercure.

» J'ai introduit dans ce matras 4 onces de mercure très pur, puis, en suçant avec un syphon que j'ai introduit dans la cloche, j'ai élevé le mercure, j'ai marqué soigneusement cette hauteur avec une bande de papier collé et j'ai observé exactement le baromètre et le thermomètre.

» Les choses ainsi préparées, j'ai allumé du feu dans le fourneau, et je l'ai entretenu presque continuellement pendant 12 jours, de manière que le mercure fût échauffé jusqu'au degré nécessaire pour le faire bouillir.

» Il ne s'est rien passé de remarquable pendant tout le premier jour : le mercure, quoique non bouillant, était dans un état d'évaporation continuelle, il tapissait l'intérieur des vaisseaux de gouttelettes, d'abord très fines, qui allaient ensuite en augmentant, et qui, lorsqu'elles avaient acquis un certain volume, retombaient d'elles-mêmes au fond du vase et se réunissaient au reste du mercure. Le second jour, j'ai commencé à voir nager sur la surface du mercure de petites parcelles rouges, qui, pendant quatre ou cinq jours, ont augmenté en nombre et en volume, après quoi elles ont cessé de grossir et sont restées absolument dans le même état. Au bout de douze jours, voyant que la calcination du mercure ne faisait plus aucun progrès, j'ai éteint le feu et j'ai laissé refroidir les vaisseaux.

» Le volume de l'air contenu, tant dans le matras que dans son col et sous la partie vide de la cloche, réduit à une pression de 28 pouces et à 10° du thermomètre, était, avant l'opération, de 50 pouces cubes environ. Lorsque l'opération a été finie, ce même volume, à pression et température égales, ne s'est plus

trouvé que de 42 à 43 pouces; il y avait eu par conséquent diminution de volume d'un sixième environ.

» D'un autre côté, ayant rassemblé soigneusement les parcelles rouges qui s'étaient formées et les ayant séparées, autant que possible, du mercure coulant dont elles étaient baignées, leur poids s'est trouvé de 45 grains.

» J'ai été obligé de répéter plusieurs fois cette calcination du mercure en vaisseaux clos, parce qu'il est difficile, dans une seule et même expérience, de conserver l'air dans lequel on a opéré, et les molécules rouges, ou chaux de mercure, qui s'est formée.

» L'air qui restait après cette opération, et qui avait été réduit aux cinq sixièmes de son volume, par la calcination du mercure, n'était plus propre à la respiration ni à la combustion; car les animaux qu'on y introduisait y périssaient en peu d'instants et les lumières s'y éteignaient sur-le-champ, comme si on les eût plongées dans de l'eau.

» D'un autre côté, j'ai pris les 45 grains de matière rouge qui s'était formée pendant l'opération, je les ai introduits dans une très petite cornue de verre, à laquelle était adapté un appareil propre à recevoir les produits liquides et aériformes qui pourraient se séparer; ayant allumé du feu dans le fourneau, j'ai observé qu'à mesure que la matière rouge était échauffée, sa couleur augmentait d'intensité. Lorsqu'ensuite la cornue a approché de l'incandesceuce, la matière rouge a commencé à perdre peu à peu de son volume et, en quelques minutes, elle a entièrement disparu; en même temps, il s'est condensé dans le petit récipient 41 grains et demi de mercure coulant, et il a passé sous la cloche 7 à 8 pouces cubiques d'un fluide élastique, beaucoup plus propre que l'air de l'atmosphère à entretenir la combustion et la respiration des animaux.

» Ayant fait passer une portion de cet air dans un tube de verre d'un pouce de diamètre et y ayant plongé une bougie,

elle y répandait un éclat éblouissant ; le charbon, au lieu de s'y consumer paisiblement comme dans l'air ordinaire, y brûlait avec flamme et une sorte de crépitation, à la manière du phosphore, avec une vivacité de lumière que les yeux avaient peine à supporter. Cet air que nous avons découvert presque en même temps, M. Priestley, M. Scheele et moi, a été nommé par le premier : *air déphlogistiqué*; par le second : *air empyréal.* Je lui avais d'abord donné le nom d'*air éminemment respirable ;* depuis on y a substitué celui d'*air vital.*

» En réfléchissant sur les circonstances de cette expérience, on voit que le mercure, en se calcinant, absorbe la partie salubre et respirable de l'air, ou, pour parler d'une manière plus rigoureuse, la base de cette partie respirable ; que la portion d'air est une espèce de *mofette*, incapable d'entretenir la combustion ; l'air de l'atmosphère est donc composé de deux fluides élastiques de nature différente et pour ainsi dire opposée.

» Une preuve de cette importante vérité, c'est qu'en recombinant les deux fluides élastiques qu'on a ainsi obtenus séparément, c'est-à-dire les 42 pouces cubiques de mofette ou air non respirable, et les 8 pouces cubiques d'air respirable, on reforme de l'air, en tout semblable à celui de l'atmosphère, et qui est propre, à peu près au même degré, à la combustion, à la calcination des métaux et à la respiration des animaux. »

De là à la théorie des acides oxygénés il n'y avait qu'un pas et Lavoisier l'eut bientôt franchi.

Le phosphore, le soufre, le charbon, dit-il, brûlent dans l'oxygène en donnant des acides phosphoriques, sulfuriques, carboniques formés par l'union de ces divers corps simples avec l'oxygène et ils en représentent les poids réunis.

Tous les corps en se combinant à l'oxygène subissent une combustion; elle est tantôt vive et brillante, tantôt, au contraire, plus ou moins lente.

L'analogie entre la formation des acides et l'oxydation des

métaux montrait que certains corps considérés autrefois comme du phlogistique plus ou moins pur, notamment le charbon, le soufre et le phosphore, pouvaient, comme les métaux, jouer le rôle de générateurs de corps composés. Ce sont actuellement nos métalloïdes ; ces derniers donnent par oxydation des acides alors que les métaux fournissent des oxydes. On voit déjà quels changements étaient survenus à la suite des travaux de Lavoisier et de ses contemporains.

La notion des 4 éléments disparaissait définitivement pour faire place à trois états physiques : solide, liquide, gazeux ; soumis à l'action d'un agent physique, la chaleur. L'idée subsistait mais sous une autre forme.

L'air, un des 4 éléments, n'était plus qu'un mélange d'oxygène et d'azote.

D'autre part, un deuxième élément : la terre, avait été remplacé, après l'échec des tentatives de transmutation, par la notion de la pluralité des corps simples.

Restaient à étudier deux éléments, le feu et l'eau ; ils ne devaient pas résister aux incessants efforts de Lavoisier.

Le feu, dont les philosophes grecs avaient fait un élément, passait pour exister en nature, dans les corps combustibles, et Stahl en avait fait le phlogistique.

Selon Lavoisier, dans toute combustion il y a deux phénomènes : l'un, chimique, c'est celui qui consiste dans l'augmentation de poids du corps soumis à la combustion, augmentation due à la fixation de l'oxygène, et l'autre, d'un ordre différent, c'est le rôle joué par le fluide igné dont l'introduction ou le départ n'influe en rien sur le poids des corps mis en présence.

Toute la négation du phlogistique est là, en même temps que cette distinction capitale, entre un phénomène d'ordre purement chimique, susceptible d'être mesuré par la balance et une action due à une substance impondérable, le fluide igné dont nous avons fait un agent physique, le calorique.

Selon M. Berthelot : « Cette distinction absolue entre la

» matière pondérable et les fluides éthérés soustraits à l'action
» de la pesanteur, dans l'ordre chimique aussi bien que dans
» l'ordre physique, est fondamentale en philosophie naturelle et
» c'est Lavoisier qui l'a clairement aperçue et démontrée. »

L'air renferme non seulement de l'oxygène et de l'azote, mais encore, parmi d'autres corps, une certaine quantité de vapeur d'eau. Ce fait était connu depuis fort longtemps.

Porta, qui vécut de 1537 à 1615, nous enseigne le moyen d'extraire l'eau de l'air par condensation sur une paroi de verre refroidie à l'aide d'un mélange de glace et de nitre brut.

Or, en 1778, dix ans après la découverte de l'hydrogène, la véritable nature de l'eau était inconnue et Macquer disait encore :
« L'eau paraît une substance inaltérable et indestructible, du
» moins jusqu'à présent : il n'y a aucune expérience connue de
» laquelle on puisse conclure que l'eau peut être décomposée ».

La formation de l'hydrogène restait inexpliquée. Ce gaz paraissait résulter de la décomposition du métal qui se transformait en chaux ou en sel suivant que l'eau agissait seule ou en présence d'un acide, on en concluait que l'hydrogène était le principe combustible par excellence, le phlogistique, et Cavendish, l'auteur de la découverte de l'hydrogène, partageait cette manière de voir.

Lavoisier eut l'idée d'étudier le produit de la combustion de l'hydrogène, mais selon lui ce produit devait être un acide comme cela avait lieu pour un certain nombre de corps, notamment le charbon, qui se transforme en acide carbonique ou air fixe.

Aussi, ses premières expériences ne donnèrent-elles aucun résultat.

Cependant, Macquer, en 1775, avait remarqué qu'en écrasant la flamme de l'air inflammable sur une soucoupe, il se dépose sur celle-ci des gouttelettes d'eau, mais on avait admis que cette eau s'était trouvée entraînée mécaniquement et le fait était passé inaperçu.

Cavendish ayant répété l'expérience en 1783, déclara que la

quantité d'eau obtenue ainsi était trop considérable pour être expliquée par la préexistence de la vapeur d'eau dans les gaz ; mais il ne conclut pas autrement et ne publia même son expérience qu'en janvier 1784, à la Société royale de Londres.

Néanmoins, Lavoisier, au courant de cette expérience, opéra de nouveau la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène pur.

L'expérience, réalisée le 24 juin 1783, devant plusieurs savants, dont Blagden, fut publiée le lendemain à l'Académie des Sciences et enregistrée ainsi qu'il suit :

« Séance du mercredi 1783,

» MM. Lavoisier et De Laplace ont annoncé qu'ils avaient dernièrement répété, en présence de plusieurs membres de l'Académie, la combustion de l'air combustible, combiné avec l'air déphlogistiqué ; ils ont opéré sur soixante pintes environ de ces airs et la combustion a été faite dans un vaisseau fermé : le résultat a été de l'eau très pure. »

En même temps Lavoisier ajoutait que l'eau n'est pas un élément, mais que ce liquide est composé d'air vital (oxygène) et d'air inflammable (hydrogène). Quant à Cavendish, il déclarait finalement que l'eau se produit par l'union de l'air déphlogistiqué (oxygène) avec le phlogistique et que l'air inflammable (hydrogène) peut être regardé soit comme du phlogistique pur, soit comme de l'eau unie au phlogistique. L'eau demeurait donc, d'après lui, un élément. On voit, par ces faits, que si la découverte de la composition de l'eau n'appartient pas entièrement à Lavoisier et si les travaux de ses contemporains lui ont rendu la tâche plus facile, il est néanmoins le premier qui ait affirmé d'une façon précise la véritable constitution de l'eau.

En même temps et pour accumuler les preuves, il montrait la formation de l'eau, dans la réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène et dans la combustion des matières organiques fournissant en même temps de l'acide carbonique.

Enfin, complétant la synthèse par l'analyse, il donnait la

théorie de la décomposition de l'eau par les métaux seuls ou en présence des acides.

A côté des questions de chimie proprement dites, Lavoisier s'occupa de physiologie avec un égal succès.

Le premier, il sut montrer que l'organisme est le siège de réactions chimiques. Il partit de ce fait qu'un animal, enfermé dans un espace clos rempli d'air, meurt au bout de quelque temps, mais peut être rappelé à la vie, en intervenant rapidement, au moyen d'inhalations d'oxygène. Il en conclut que c'est l'oxygène qui agit dans la respiration, celle-ci devenant un phénomène analogue à l'oxydation des métaux.

D'autre part, si l'air respiré ne diminue pas notablement de volume, il augmente de poids par suite de la production d'air oxygéné aériforme (CO^2).

La respiration pouvait donc être assimilée à une combustion lente du carbone de l'organisme dans l'oxygène fourni par l'air. Toute combustion dégageant de la chaleur, Lavoisier attribuait à ce phénomène la température élevée (36°) du corps humain.

Des mesures effectuées dans le calorimètre par Lavoisier, de Laplace et Seguin confirmèrent cette manière de voir : La combustion respiratoire est bien la principale source de la chaleur animale.

La quantité d'oxygène inspiré correspondait-elle à la quantité d'oxygène expiré à l'état d'acide carbonique?

De nouvelles expériences montrèrent que la deuxième quantité était inférieure à la première, Lavoisier admettait que cet oxygène se transformait en eau, hypothèse plausible par suite de la présence de cette substance dans l'air expiré. Néanmoins, Lavoisier ne fit qu'énoncer son opinion à ce sujet sous toutes réserves.

D'autre part, le corps humain perd à chaque instant, en exhalaisons diverses, une partie de son poids. Ces éliminations ont lieu sous des formes différentes, d'une part, à l'état

d'acide carbonique expiré, d'autre part, à l'état de vapeur d'eau produite dans la respiration et dans la transpiration cutanée.

Lavoisier et Seguin montrèrent que la vapeur d'eau expulsée du corps humain par l'appareil pulmonaire, constitue plus d'un tiers de la quantité totale d'eau perdue par évaporation ; mais ils ne parvinrent pas à démontrer qu'il y a de l'hydrogène brûlé dans l'intérieur de l'organisme, fait d'ailleurs encore incomplètement démontré aujourd'hui.

Après avoir découvert la nature du travail respiratoire, Lavoisier a voulu examiner l'influence que les autres fonctions physiologiques peuvent exercer sur sa marche, et, aidé par Seguin, il entreprit des recherches sur les relations qui existent entre l'activité du système musculaire et l'activité de la combustion respiratoire.

Il constata que la quantité d'oxygène employé pour l'entretien de la vie d'un homme est beaucoup moindre quand celui-ci est en repos que lorsqu'il est en mouvement, et que le travail digestif agit dans le même sens sur la combustion physiologique. D'autres expériences du même ordre, dont les détails ne nous sont pas parvenus, permirent à Lavoisier d'arriver à une conclusion générale, de haute importance, que les recherches des physiologistes de l'époque actuelle ont pleinement confirmée.

« Il n'a pas craint, dit M. Milne-Edwards (1), d'affirmer l'existence de rapports constants entre le travail mécanique effectué par notre organisme, le travail chimique dont notre corps est le siège, et le travail mental du philosophe qui réfléchit, de l'homme de lettres qui écrit et du musicien qui compose. Tout travail physiologique, dit-il, est accompagné de phénomènes matériels dont la grandeur est susceptible d'être évaluée par la balance ou par le calcul, et effectivement nous

(1) Notice sur les travaux physiologiques de Lavoisier. Bulletin de l'Association scientifique de France. Janvier 1885.

savons aujourd'hui que toute manifestation de la puissance vitale est liée à l'accomplissement d'actions chimiques. »

En rappelant à la science ce qu'elle doit aux chimistes français et anglais, il serait injuste d'oublier de mentionner les travaux des chimistes suédois Bergmann et Scheele. Le premier, qui étudia plus spécialement l'acide aérien, autrement dit acide carbonique, décrit trois procédés pour préparer ce gaz : décomposition des calcaires par l'acide vitriolique, calcination de la magnésie blanche, enfin, fermentation. Après avoir démontré l'acidité de l'air fixe par la saveur, par le tournesol, par la solubilité, par la combinaison avec les bases (aérates), Bergmann cherche à justifier le mot aérien.

L'acidité de l'air fixe étant, dit-il démontrée, il y a plusieurs raisons pour le nommer *acide aérien* ou atmosphérique. Il a en effet tellement la légèreté, la transparence, l'élasticité de l'air, que ce n'est que depuis très peu de temps qu'on a commencé à l'en distinguer. De plus, cet océan d'air qui environne notre terre et qu'on appelle atmosphère, n'est jamais sans une certaine quantité d'air fixe ; cela se manifeste journellement par divers phénomènes. L'eau de chaux exposée partout à l'air libre fournit de la *crème de chaux*, ce qui n'arrive pas dans des bouteilles bien bouchées : la chaux vive longtemps exposée à l'air, recouvre à la fin tout ce qu'elle avait perdu au feu, et redevient absolument terre calcaire, au point de ne pouvoir plus servir à la préparation du mortier qu'après qu'on l'a de nouveau privée de son acide ; la terre pesante (baryte) et la magnésie recouvrent de même à l'air leur poids, et la faculté de faire effervescence avec les acides ; les alcalis purs perdent à l'air leur causticité, etc. (1) ».

Bergmann a le premier émis une opinion acceptable sur la composition de l'air. « L'air commun, dit-il, est un mélange de trois fluides, savoir : de l'acide aérien libre, mais en si petite

(1) Académie royale de Stockholm, 1775, et Opuscula physica et chimica.

quantité qu'il n'altère pas sensiblement la teinture de tournesol; d'un air qui ne peut servir, ni à la combustion, ni à la respiration des animaux, que nous appelons air vicié, jusqu'à ce que nous connaissions plus parfaitement sa nature; enfin d'un air absolument nécessaire au feu et à la vie animale, qui fait à peu près le quart de l'air commun, et que je regarde comme l'air pur ».

Si ces assertions s'étaient appuyées sur l'expérience, Bergmann eût devancé Lavoisier. Quoi qu'il en soit, son étude de l'acide aérien est demeurée exacte même au point de vue physiologique, car il attribue à ce gaz, en dehors de son inaptitude à entretenir la respiration, une action délétère sur l'économie, particulièrement sur le sang et le système circulatoire.

De tous les travaux de Scheele, celui qui fut le plus remarqué en son temps est le *Traité de l'air et du feu.* Quand ce livre parut, en 1777, on connaissait déjà les découvertes de Black, Priestley, Lavoisier, sur l'air et d'autres fluides élastiques.

On y trouve l'exposé d'expériences ayant pour objet l'absorption de l'air du feu (oxygène) (1) par divers réactifs : le foie de soufre, l'essence de térébenthine, la limaille de fer humide et certains corps oxydables : tel le phosphore.

Cet air du feu peut être obtenu soit par la décomposition du précipité rouge ou de la chaux d'argent, soit dans l'action de l'acide vitriolique sur le manganèse.

Scheele se servait de vessies pour recueillir les gaz, cependant il employa aussi l'eau et le mercure.

L'interprétation de ses expériences se trouve entachée d'erreur par suite de l'adoption de la théorie du phlogistique, cependant sur le terrain purement expérimental, on lui doit un grand nombre d'observations exactes et des remarques intéressantes.

C'est ainsi qu'il a donné une analyse de l'air, qui se trouve mentionnée dans un mémoire faisant suite au « Traité de l'air

(1) Traité chimique de l'Air et du Feu... Traduit de l'allemand, par le baron de Diétrich. Paris, 1781.

et du feu. » Dans ce mémoire, il fait voir que l'air est un mélange de deux fluides élastiques distincts. Il désigne le premier sous le nom d'*air vicié* ou *corrompu* « parce qu'il est absolument dangereux et mortel, soit pour les animaux, soit pour les végétaux; l'autre s'appelle *air pur* ou *air de feu*, parce qu'il est tout-à-fait salutaire et qu'il entretient la respiration. »

En absorbant l'oxygène de l'air, soit à l'aide du sulfure de potassium, soit au moyen d'un mélange de limaille de fer et de soufre pulvérisé humectés d'eau, il reconnut que l'air renfermait une proportion constante d'air déphlogistique (oxygène), s'élevant à un peu plus de 25 pour 100.

Scheele ne put retirer l'oxygène du produit qui l'avait absorbé, c'est pourquoi sa méthode laisse plus de droits à la critique que celle de Lavoisier.

Tous deux cependant avaient obtenu des nombres inexacts. Lavoisier concluait à un mélange de 5/6 d'azote et 1/6 d'oxygène, tandis que Scheele trouvait 1/4 d'oxygène et 3/4 d'azote. Ce n'est que plus tard et par des expériences rigoureuses que la composition centésimale exacte de l'air fut établie.

Chapitre III

Dosage des principaux constituants de l'air

Les progrès de la science et l'introduction dans les méthodes expérimentales d'appareils nouveaux permirent aux expérimentateurs du XIXe siècle de répéter l'analyse de l'air avec un degré d'approximation impossible à réaliser au siècle dernier.

C'est ainsi qu'au moyen de l'eudiomètre, Gay-Lussac et Humboldt (1) firent de l'air la première analyse exacte conduisant aux proportions de 79 d'azote pour 21 d'oxygène en volumes.

Les méthodes auxquelles on peut avoir recours pour déterminer la proportion d'oxygène dans l'air, peuvent être groupées en deux classes, les méthodes volumétriques et les méthodes pondérales.

1° *Méthodes volumétriques.* — On peut dans un volume déterminé d'air, absorber l'oxygène et mesurer ensuite le résidu. Cette absorption de l'oxygène peut être effectuée au moyen de divers corps notamment le phosphore à froid ou à chaud et le pyrogallate de potasse.

La méthode par le phosphore à froid est lente et laisse à désirer au point de vue de l'exactitude, l'oxydation du phosphore, dans ces conditions, donnant toujours naissance à de petites quantités d'azotite d'ammoniaque, ce qui contribue à rendre un peu trop faible le résidu d'azote obtenu.

Avec le phosphore à chaud, la détermination est plus rapide,

(1) Ann. de Chimie, T. III, p. 239, an XIII.

mais les résultats ne sont pas non plus très exacts ; il est donc préférable d'avoir recours à d'autres méthodes.

Chevreul a le premier constaté l'absorption de l'oxygène par les solutions alcalines des acides gallique et pyrogallique. Dœbereiner a trouvé que un litre d'acide pyrogallique dissous dans l'ammoniaque en excès, était susceptible d'absorber 0 gr. 38 ou 260^{c} d'oxygène, et Liebig (1) a indiqué un procédé d'analyse de l'air basé sur cette réaction.

On mesure dans un tube gradué un certain volume d'air parfaitement sec, dans lequel ou introduit au moyen d'uue pipette recourbée une petite quantité d'une solutiou saturée de potasse, environ 1/30 ou 1/40 du volume de gaz sur lequel on opère, puis on agite et au bout de quelques instants on fait une nouvelle lecture.

La diminution de volume correspond à la quantité d'acide carbonique contenue dans la quantité d'air mise en expérience.

Cette mesure effectuée, on ajoute, encore au moyen d'une pipette, une solution d'une partie d'acide pyrogallique dans 5 à 6 parties d'eau et on agite. Nouvelle absorption suivie d'une lecture donnant le volume du gaz absorbé (oxygène) et le volume du résidu (azote).

Cette méthode n'est pas exempte de critiques et l'emploi de la pipette Doyère ne suffit pas pour les éliminer complètement.

La méthode eudiométrique repose sur la détonation de l'air en présence d'un excès d'hydrogène, on mesure le volume d'air initial et le volume gazeux disparu, après la détonation, par suite de la formation d'une certaine quantité d'eau. La composition de l'eau étant supposée connue exactement, on en déduira aisément la composition de l'air.

Le premier eudiomètre est dû à Volta. Cet appareil a été depuis perfectionné par Gay-Lussac qui, en collaboration avec de Humboldt, l'employa pour effectuer l'analyse de l'air.

(1) Comptes-rendus. T. XXXII, p. 54.

Récemment, M. Riban a donné à l'eudiomètre une forme qui en rend l'emploi commode et le nettoyage facile.

Il y a lieu également de citer les méthodes de Bunsen (1), ainsi que l'eudiomètre imaginé par ce savant, appareil auquel Williamson et Russell (2) ont ajouté une disposition ayant pour objet de dispenser des corrections relatives aux variations de température et de pression,

Ce but est d'autre part réalisé d'une manière parfaite dans l'endiomètre de Doyère (3).

Enfin, Regnault a institué une méthode et réalisé un appareil, perfectionné ultérieurement par Frankland et Ward (4), permettant de faire des analyses de gaz avec une certaine précision.

Nous n'insisterons pas sur ce dispositif dont on trouvera la description dans les ouvrages classiques (5), nous bornant à indiquer que cette méthode elle-même n'est pas exempte de critiques, ainsi que l'a montré M. Leduc (6).

2° *Méthodes pondérales.* — On a reproché aux méthodes volumétriques de ne pas donner des résultats exacts, par suite de la difficulté que présentent l'évaluation de la température d'un gaz enfermé dans une enveloppe de verre, et l'estimation du degré hygrométrique. Il est d'ailleurs inutile de songer à opérer en maintenant constantes ces quantités.

Cette incertitude a engagé les savants à recourir aux méthodes pondérales.

Brunner (7) a le premier employé un procédé permettant d'apprécier le poids d'oxygène contenu dans un volume déter-

(1) Méthodes gazométriques. Traduction Schneider. Paris, 1858.
(2) Proceedings of the Royal Society. T. IX, p. 218.
(3) Ann. de Ch. et de Ph. (3) XXVIII, 5.
(4) Journ. of the Chemical Society. VI, 197.
(5) Wurtz. D^re de Chimie. Tome I, p. 273-281.
(6) Leduc. Comptes-rendus. T. CXXVI, p. 413 et t. CXXIII, p. 744.
(7) Annales de Ch. et de Ph. (3), III, 305.

miné d'air atmosphérique. Il fit passer ce volume d'air, sur de la chaux pour absorber l'acide carbonique, dans des tubes contenant de la ponce sulfurique destinée à reteuir la vapeur d'eau, enfin sur du phosphore dont l'augmentation de poids fournissait la teneur en oxygène de l'air mis en expérience.

Dumas et Boussingault ont employé une méthode plus exacte. On fait passer l'air à analyser, débarrassé de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau, sur de la tournure de cuivre portée au rouge; l'oxygène est fixé par ce métal et l'azote se rend dans un grand ballon dans lequel on a au préalable fait le vide.

Le robinet de ce ballon étant ouvert de manière à faire pénétrer lentement dans l'appareil un courant d'air, ce gaz, en passant sur le cuivre, cède son oxygène, et l'azote se rend dans le ballon que l'ou ferme dès qu'il est à peu près plein. L'augmentation de poids du ballon donne l'azote, mais à la quantité obtenue il faut ajouter l'azote resté dans le tube renfermant maintenant de l'oxyde de cuivre. Au début, il avait été pesé plein de cuivre et vide d'air, on le pèse une 2me fois, contenant de l'azote et de l'oxyde de cuivre, puis on le pèse une 3me fois après avoir fait le vide.

La différence entre la 2me et la 3me pesée fournit le poids d'azote contenu dans le tube, tandis que la différence entre la 1re et la 3me pesée donne l'oxygène fixé sur le cuivre. On peut faire passer jusqu'à 10 litres d'air par heure sur uue colonne de cuivre de 2 à 3 centimètres de longueur, mais il est préférable de donner au courant gazeux une vitesse plus faible.

La moyenne des analyses de Dumas et Boussingault leur a fourni les nombres suivants :

Oxygène.	2 Kg. 301
Azote	7 Kg. 699
Total. . .	10 » 000

Ces résultats représentent en volume pour 100 litres d'air :

Oxygène	. . . .	20 lit. 80
Azote	. . . .	79 lit. 20
	Total. . .	100 » 00

Il y a quelques années M. Leduc (1) a trouvé pour la composition de l'air :

	OXYGÈNE	AZOTE BRUT (2)
En poids	23 20	76 80
En volume	21 00	79 00

L'air a été analysé par un grand nombre d'expérimentateurs, sous des latitudes et à des altitudes très diverses. Or, malgré les nombreuses causes capables de modifier la composition de l'atmosphère les chiffres ont toujours été trouvés identiques au millième près.

Cette constance a été surtout mise en lumière par les expériences effectuées simultanément (3) par de Marignac à Genève, Stas à Bruxelles et Lewy à Copenhague.

Ce dernier savant a cependant constaté que l'air de la mer du Nord contient en poids 22,6 d'oxygène, tandis que l'air pris sur le continent en renferme 23 pour 100. M. Lewy attribue cette différence à ce que l'oxygène est plus soluble dans l'eau que l'azote et à ce que les animaux qui peuplent les mers absorbent une grande quantité d'oxygène. La mer, une fois privée de ce gaz, en emprunte de nouvelles quantités à l'atmosphère.

Cette exception n'altère donc en rien le principe de la constance de la composition de l'air, et Regnault, qui fit prélever dans tous les pays des échantillons d'air dont il exécuta l'analyse avec grand soin, trouva que les variations

(1) Comptes-rendus, 16 novembre 1896.

(2) Il faut déduire des valeurs données pour l'azote la teneur en argon : 1.30 en poids, 0.94 en volume.

(3) Annales de Ch. et de Ph. (3). T. XIV, p. 379 et 570.

de l'oxygène et de l'azote ne dépassaient pas quelques dix-millièmes, et par cela même étaient de l'ordre des erreurs d'expérience. C'est ce qui résulte également d'un travail récent de M. Leduc (1). Ce savant ayant analysé des échantillons d'air prélevés dans différents lieux et dans des conditions très diverses a obtenu pour l'oxygène des nombres variant entre 23,11 et 23,23. Ces variations sont bien de l'ordre énoncé plus haut et peuvent être dues à l'influence de la saison, de l'altitude, du voisinage de la mer et peut-être aussi de la latitude ; lord Rayleigh (2) ayant trouvé à Londres, pour la même valeur, le nombre 23,10.

L'air atmosphérique renferme en tout temps, en tous lieux, une certaine quantité de vapeur d'eau ; cette vapeur peut prendre l'état vésiculaire et constituer alors les nuages et les brouillards, enfin elle peut par condensation se résoudre en eau liquide sous forme de pluie. La quantité de vapeur aqueuse contenue dans l'air est variable suivant les saisons, la température, l'altitude et la situation géographique. Dans les mêmes conditions de température et de pression, la quantité maxima de vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère est invariable.

Des tables donnent cette quantité pour chaque température. L'état hygrométrique de l'air, pour une température déterminée, est le rapport entre la tension réelle de la vapeur d'eau à cette température et la tension maxima de la vapeur d'eau à la même température.

Ce rapport peut être déterminé soit au moyen des hygromètres, soit à l'aide du psychromètre. Il n'y a pas lieu d'insister sur ces appareils, décrits dans les traités de physique.

On peut constater la présence de la vapeur d'eau dans l'air au moyen des mélanges réfrigérants. Cette méthode avait déjà été indiquée vers la fin du XVI[e] siècle par Porta (3).

(1) C.-R. T. CXXVI, p. 413.
(2) Nature. Janvier 1898.
(3) Magia naturalis, edit neapol, 1589.

Enfin quelques chimistes ont pensé démontrer la présence de la vapeur d'eau dans l'air par l'action qu'elle exerce sur certaines substances déliquescentes, notamment le chlorure de calcium et l'anhydride phosphorique.

Boussingault a imaginé un dispositif permettant à la fois de doser l'acide carbonique et la vapeur d'eau contenus dans l'air. Cet appareil a été souvent désigné sous le nom d'hygromètre chimique. Un aspirateur permet de faire passer un volume déterminé d'air dans des tubes renfermant de la ponce sulfurique ou de l'anhydride phosphorique qui absorbe l'eau. A la suite de ces premiers tubes une autre série de tubes renfermant de la potasse caustique permet de retenir l'acide carbonique.

L'augmentation de poids des tubes fournit la proportion d'eau et d'acide carbonique correspondant à un volume d'air mesuré par la quantité de liquide qui s'est écoulé de l'aspirateur; on en peut déduire par le calcul les proportions d'acide carbonique et de vapeur d'eau contenues dans l'air analysé.

Dans les dosages d'acide carbonique par pesées il est préférable de remplacer par de la chaux la potasse qui est susceptible de retenir une petite quantité d'oxygène. De plus, comme l'a montré M. A. Gautier (1), on devra, pour absorber l'eau, employer l'anhydride phosphorique et non l'acide sulfurique, celui-ci étant partiellement entraînable et pouvant de plus se charger de son volume d'acide carbonique. Isidore Pierre a modifié l'appareil de Boussingault en remplaçant son aspirateur par un dispositif dû à Brünner et formé de deux vases de même capacité, mobiles autour d'un axe horizontal, passant par le milieu du tuyau qui les réunit, et munis chacun d'un robinet. L'eau que renferme le compartiment supérieur s'écoule dans le vase inférieur et est remplacé par du gaz aspiré; quand ce dernier est rempli, il suffit de changer la position respective des deux réservoirs pour pouvoir conti-

(1) Comptes-rendus. CXXVI, p. 1387 (1898).

nuer l'expérience qui peut ainsi être prolongée indéfiniment. La quantité de gaz aspiré s'obtient en multipliant le volume de l'un des vases par le nombre de renversements effectués.

Avant de passer au dosage de l'acide carbonique en volume mentionnons que c'est de Saussure (1) qui, en 1830, a, le premier, dosé l'acide carbonique par pesée. Ce savant employait un vase en verre de 34 litres de capacité qu'il remplissait d'air. Il mouillait ensuite les parois du vase avec une solution de baryte en excès puis au bout d'un certain temps recueillait et pesait le carbonate de baryte formé.

Le dosage en volume de l'acide carbonique peut s'effectuer de diverses manières : 1° on peut absorber l'acide carbonique et mesurer le résidu, ce qui par différence donne l'acide carbonique ; 2° on peut, après absorption, décomposer le carbonate formé et mesurer le gaz qui se dégage ; enfin, 3° déterminer volumétriquement l'excès d'alcali après absorption.

Dans le premier cas rentre le procédé de Petterson, qui consiste à mesurer, dans une pipette terminée par un long tube gradué, un certain volume d'air. On absorbe successivement la vapeur d'eau par l'anhydride phosphorique, puis l'acide carbonique au moyen de la chaux sodée.

La mesure des résidus gazeux après ces deux opérations, comparée à la mesure initiale, permet de calculer la proportion d'acide carbonique contenu dans l'air étudié.

Sur le même principe est basé l'appareil de Leclerc, modifié par MM. Bonnier et Mangiu. Cet appareil, dans lequel on peut absorber l'acide carbonique au moyen de la potasse, permet d'opérer sur une quantité très faible de gaz, en évitant les corrections de température et de pression.

C'est dans le deuxième groupe qu'on peut placer le procédé longtemps employé à l'Observatoire de Montsouris.

Au moyen d'un aspirateur on fait passer de l'air pendant

(1) Annales de Ch. et de Ph. (1830).

vingt-quatre heures dans une solution de potasse au 1/5. Le volume d'air utilisé est déterminé par son passage dans un compteur. L'expérience terminée on décompose le carbonate de potasse formé par une quantité d'acide chlorhydrique plus que suffisante pour saturer la totalité de la potasse mise en œuvre et on recueille, puis on mesure l'acide carbonique qui se dégage. Cette méthode a été l'objet de nombreuses critiques, notamment de la part de Reiset (1), qui a indiqué une méthode plus rigoureuse appartenant au troisième groupe. L'air desséché au préalable et contenant l'acide carbonique traverse un barboteur renfermant une certaine quantité d'une solution titrée de baryte; à la suite de ce barboteur un tube en U rempli de ponce sulfurique permet de tenir compte de l'eau entraînée par le gaz pendant l'expérience. Celle-ci terminée on rince le barboteur avec un volume d'eau connu et dans le mélange de la solution de baryte avec l'eau de lavage on ajoute une quantité d'eau équivalente à celle entraînée dans le tube à ponce. Puis on abandonne au repos jusqu'à ce que la liqueur étant claire on en puisse prélever un volume déterminé, dans lequel on dose la baryte au moyen de l'acide sulfurique.

En étendant la proportion trouvée en volume total du liquide, on aura, par différence, la quantité de baryte transformée en carbonate, et par cela même, la quantité d'acide carbonique contenu dans le volume d'air mis en expérience, lequel se trouve évalué dans le fonctionnement de l'aspirateur.

La méthode de MM. Müntz et Aubin (2) prend place parmi celles du deuxième groupe. Ces savants se servent d'un aspirateur jaugé pour faire passer un certain volume d'air dans un tube rempli de pierre ponce imbibée d'une solution de potasse. L'expérience terminée, le tube est fermé à la lampe à ses deux extrémités. On peut plus tard au laboratoire décomposer le carbonate formé, en faisant pénétrer de l'acide sulfu-

(1) C.-R. LXXXVIII, p. 1007 et XC, p. 1144 et 1457.
(2) C.-R. T. XCII, p. 247 et 1229; t. XCIII, p. 797, et Ann. de Ch. et Ph. (1882).

rique dilué, par une des extrémités du tube, tandis que l'autre est relié à une trompe à mercure à l'aide de laquelle on recueille le gaz carbonique qui est ensuite mesuré dans une cloche graduée, par absorption au moyen de potasse caustique.

Parmi les méthodes comprises dans le troisième groupe, citons celles employées par Pettenkofer (1) et plus tard par Schultze.

L'acide carbonique de l'air étant absorbé au moyen de la baryte, l'excès d'alcali est, après l'expérience, déterminé à l'aide d'une solution titrée d'acide oxalique, la teinture de curcuma servant d'indicateur.

Pettenkofer effectuait ce titrage sur une portion décantée du liquide, tandis que Schultze opérait au sein même de la liqueur contenant le précipité de carbonate de baryte, en ayant soin de réaliser la neutralisation avec une solution d'acide oxalique suffisamment étendue, pour ne pas provoquer la décomposition du carbonate barytique.

Tous ces procédés présentent des inconvénients assez frappants pour qu'il soit inutile d'insister. M. Henriet (2) a récemment institué une méthode à l'abri de ces diverses causes d'erreur. Son procédé repose sur le principe suivant : Quand on ajoute de l'acide sulfurique à une solution diluée de carbonate de potasse neutre, colorée en rouge par une goutte de phénolphtaléine, la coloration disparaît au moment où la moitié de l'acide carbonique du carbonate s'est fixée sur le carbonate non décomposé en le transformant en bicarbonate. Cette décoloration est d'une grande netteté, sous condition d'ajouter l'acide sulfurique goutte à goutte vers la fin de l'opération.

Si l'on absorbe, dans un volume déterminé de potasse, le gaz carbonique contenu dans un volume d'air connu, il suffira, après le titrage de la liqueur ainsi mise en expérience, de titrer un volume égal de la solution potassique. De la différence entre les

(1) Journ für prakt. Chem. Tome LXXXII, p. 32.
(2) C.-R. Tome CXXIII, p. 125.

deux titres, on déduira, très exactement, la teneur en gaz carbonique de l'air sur lequel on a opéré, sans que l'altération inévitable de la liqueur titrée puisse intervenir.

M. Henriet opère généralement dans un ballon de 6 litres environ, fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux ouvertures, laissant passer un tube à brome plongeant de quelques centimètres dans le col du ballon et un tube à angle droit muni d'un robinet.

Le vide étant fait dans le ballon, on le remplit ultérieurement d'air en ayant soin de noter la température. On introduit ensuite, par le tube à brome et sous une couche d'essence de pétrole pour préserver le réactif de toute altération, 15 c. d'une solution pure de potasse à 8 gr. par litre, additionnée de quelques gouttes de phtaléine. Pour faire pénétrer ce liquide, on refroidit le ballon dans un courant d'eau ou on échauffe l'ampoule du tube à brome avec la main ; on rince ensuite le tube à brome avec de l'eau bouillie, que l'on fait également pénétrer dans le ballon comme ci-dessus.

Quand l'eau de lavage est devenue incolore on s'arrête, on agite le ballon et on attend deux heures ; après quoi on titre avec l'acide sulfurique étendu.

A l'Observatoire de la ville de Paris, on dose l'acide carbonique la nuit et le jour au centre de Paris et à Montsouris, par cette méthode, qui permet d'obtenir une grande exactitude, car on opère sur 2 ou 300 litres d'air.

L'air, étant recueilli à l'endroit désigné, est amené dans des tubes où l'acide carbonique est absorbé par une solution de potasse, qui est ensuite titrée à la phénolphtaléine. L'absorption est produite au moyen d'une trompe qui aspire l'air dans les barboteurs et l'envoie ensuite dans des compteurs, puis au dehors.

La méthode exige un dispositif assez complexe, dans le détail duquel nous ne croyons pas devoir entrer.

Il nous reste à mentionner les résultats obtenus par les

divers savants qui se sont occupés du dosage de l'anhydride carbonique dans l'air.

De Saussure, qui fit de nombreux essais près de Genève, a trouvé en moyenne : 4,9 pour 10,000 volumes d'air, avec un maximum de 6,2 et un minimum de 3,7, tandis qu'à Paris Boussingault (1) devait trouver plus tard des nombres variant entre 3,5 et 4,3; de Saussure a constaté en outre la variation de cette valeur dans le même lieu, sous des influences météorologiques diverses et a montré que l'air par un temps calme renferme plus d'acide carbonique la nuit que le jour, fait également observé par Boussingault.

D'autre part de Saussure est arrivé aux résultats suivants :

1° A la ville, l'air contient plus de gaz carbonique qu'à la campagne ;

2° Les chiffres qui en donnent la mesure sont plus élevés sur la montagne qu'en plaine ;

3° Sur la montagne il ne se produit pas de variation pendant la nuit.

Ces résultats sont partiellement en contradiction avec ceux obtenus par M. Truchot (2) en Auvergne. Cet expérimentateur a trouvé que la quantité d'acide carbonique diminue à mesure qu'on s'élève dans l'atmosphère. Ce qui pour différentes raisons paraît beaucoup plus exact.

Nous nous contenterons de citer les mesures effectuées par Lewy (3) en 1847, sur l'Océan Atlantique, et les années suivantes à la nouvelle Grenade et à Bogota.

A Munich, Pettenkofer a trouvé une moyenne de 5,0, tandis que dans la banlieue de Manchester, Angus Smith (4) a obtenu, en 1864, des nombres variant entre 2,91 et 4,67.

Boussingault a recherché quelle pouvait être l'influence, sur

(1) Annales de Ch. et de Ph. (3), XIII, p. 366.
(2) C.-R. LXXVII, p. 675.
(3) Annales de Ch. et de Ph. 1852.
(4) Air and Rain. Londres, 1872.

la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air d'une ville, de la grande agglomération d'habitants qu'elle comporte et par suite de la grande quantité de ce gaz, produite d'une manière continue par les combustions vives ou lentes.

En se basant sur des statistiques donnant, pour 1840, le chiffre de la population, le nombre de chevaux et les arrivages de combustible, Boussingault a estimé approximativement à 2.944.641 mètres cubes la quantité d'acide carbonique produite à Paris en 24 heures.

Boussingault et Levy (1), en opérant simultanément le dosage de l'acide carbonique dans l'air pris d'une part à Paris, de l'autre à Andilly, près de Montmorency, ont trouvé dans la première station 3,190 et dans la seconde seulement 2,989.

Truchot, en 1873, a fait à Clermont-Ferrand de nombreuses expériences. Il a constaté, comme Boussinguault et de Saussure, que pendant la nuit la proportion d'acide carbonique est un peu plus forte que pendant le jour. Il a vu en outre que dans le voisinage des plantes vertes en végétation normale la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air environnant varie, suivant que ces parties vertes sont dans l'ombre ou au soleil.

En se basant sur des chiffres déterminés à l'Observatoire de Montsouris, M. Albert Levy a conclu que la proportion d'acide carbonique varie non seulement avec la hauteur, comme l'a montré Truchot, mais encore d'un jour à l'autre dans un même lieu.

Ces résultats furent contestés par Reiset, qui effectua une série de mesures en employant une méthode décrite précédemment et considérée par lui comme plus précise que celle de l'Observatoire de Montsouris.

Ses conclusions furent en effet en opposition avec celles de M. Albert Levy. En voici la substance : L'air renferme une proportion d'acide carbonique sensiblement constante, qui est de 2,942 pour 10.000 en volumes ; les variations extrêmes ne dépassent jamais 3 pour 100.000.

(1) Annales de Ch. et de Ph. (3), XVIII, 473.

MM. Müntz et Aubin (1), dans le but de trancher la question, effectuèrent de nombreuses mesures; d'abord, simultanément à Paris et au plateau de Gravelle, puis dans les Pyrénées.

A Paris, les chiffres ont varié entre 2,08 et 4,22, tandis qu'à Gravelle, pour un nombre moyen de 2,85, on constate seulement une variation de 0,145 en plus ou en moins.

Dans les Pyrénées, la moyenne de quatorze expériences a donné 2,86, nombre très voisin de celui obtenu au plateau de Gravelle.

L'opinion de Reiset se trouvait vérifiée, mais sans pour cela altérer la valeur des résultats obtenus à l'Observatoire de Montsouris.

De nouvelles expériences ont montré, en effet, que les variations constatées à cette station étaient dues à l'influence des courants aériens.

Pour terminer, citons un tableau emprunté à un important travail publié, en 1889, par Giorgio Roster (2) et concernant les doses d'acide carbonique contenues dans l'air de Florence :

Moyenne générale	3.10
Minimum absolu	2.47
Maximum absolu	4.19
Moyenne des minima	2.79
Moyenne des maxima	3.36
Temps découverts	3.09
Temps couverts	3.09
Basse pression	2.99
Haute pression	3.15
Avant la pluie	3.16
Pendant la pluie	3.00
Après la pluie	3.20
Hiver	2.96
Printemps	3.01
Eté	3.43
Automne	3.39

(1) C.-R. T. XCII, p. 247 et 1229.
(2) L'acido carbonico dell' aria et del suolo di Firenze. Firenze, 1889.

Si on ajoute à ces données les nombres obtenus par M. E. Risler (1) à Calevis (Suisse), soit 3,035 en moyenne pour une année et le nombre 2,98, moyenne de toutes les observations effectuées pendant 13 années (1883-1895) à l'Observatoire de Montsouris (2), on en conclut que le taux de l'acide carbonique de l'air, quoique sujet à variations, oscille entre d'étroites limites. Cette constance relative est expliquée par le mécanisme de certains phénomènes étroitement liés entre eux et sur lesquels nous aurons l'occasion de revenir.

(1) C.-R. 1882.
(2) Annuaire de l'Observatoire municipal de Montsouris (1897), p. 527.

Chapitre IV

Les constituants secondaires ou accidentels.

Dans le chapitre précédent on a établi que l'air, composé d'oxygène et d'azote, renfermait également de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique.

Mais la complexité de l'atmosphère ne s'arrête pas là. A côté des substances que nous venons de citer, il convient de mentionner l'ozone, l'ammoniaque et quelques composés oxygénés de l'azote, l'oxyde de carbone, des traces de carbures d'hydrogène, de composés sulfurés, d'hydrogène, d'iode, d'alcool, enfin des odeurs, des miasmes et des poussières inertes ou organisées.

Dans ce chapitre, on décrira par quels procédés on peut constater la présence de ces corps dans l'air, quand et comment on peut en effectuer le dosage, nous réservant de renvoyer au chapitre suivant l'étude des nouveaux gaz récemment découverts dans l'air.

1. — Ozone

Le papier ioduré amidonné prenant au contact de l'air une teinte bleue très nette, Schœnbein en a couclu que l'air renfermait de l'ozone, cette modification allotropique de l'oxygène.

On attribue sa formation aux phénomènes électriques dont l'atmosphère est le siège en même temps qu'aux oxydations lentes susceptibles de produire ce gaz.

La proportion d'ozone existant dans l'air est faible, car elle

atteint au maximum 1/450000, mais l'activité de ce corps et le rôle qu'on s'est plu à lui faire jouer dans diverses circonstances donnent de l'intérêt à sa détermination qualitative et quantitative.

L'emploi du papier ioduré-amidonné, comme réactif de l'ozone, a été très discuté. Sa valeur, mise en doute par Cloez, a été au contraire affirmée par Bineau. Houzeau a proposé de le remplacer par le papier de tournesol rouge vineux mi-ioduré, qui, sous l'influence de l'ozone, prend une coloration bleue, seulement dans la partie iodurée; tandis que l'autre partie permet de décéler la présence d'un acide ou d'un alcali.

En 1865, Frémy prétendait que le seul moyen de constater la présence de l'ozone dans l'air, consisterait à oxyder l'argent en faisant passer de l'air humide sur ce métal ; or il avouait n'avoir pu réaliser cette expérience.

Ceux qui contestaient aux papiers iodurés la qualité de réactif de l'ozone se basaient surtout sur ce fait que la vapeur nitreuse produit également une coloration bleue en présence de l'iodure de potassium.

Houzeau (1) est parvenu à détruire l'effet de ces critiques en montrant d'abord que la non oxydation de l'argent à l'air ne pouvait être invoquée comme preuve de l'absence de l'ozone dans l'atmosphère, ensuite que lorsqu'un papier ioduré amidonné se colorait en bleu au contact de l'air, cette coloration était bien due à l'ozone, puisqu'il n'existait dans l'air examiné, ni vapeur nitreuse, ni eau oxygénée, seuls corps capables de produire une réaction identique, parmi ceux formant l'atmosphère. De plus, la portion non iodurée du papier de tournesol se décolore, ce qui est bien encore une réaction propre à l'ozone. D'autre part, Schoenbein (2), en étudiant l'eau de pluie, a constaté que celle-ci, même provenant d'un orage, bleuit le

(1) Annales de Ch. et de Ph. (3) LXVII et (4) XIV.

(2) Association scientifique de France. Session de Metz, 1867.

papier ozonométrique, ce qui exclut l'hypothèse de l'existence de vapeur nitreuse dans l'air, si ce n'est combinée à l'ammoniaque sous forme d'azotite et d'azotate.

Le même savant a constaté la présence de l'ozone dans l'air au moyen de papier imprégné d'oxyde thalleux qui brunit au contact de l'ozone, alors qu'il n'est pas influencé par les vapeurs nitreuses.

Enfin, Andrews (1) a prouvé que de l'air renfermant de l'ozone et colorant le papier ioduré, n'agit plus sur ce réactif après avoir été soumis à une température de 260° en présence de peroxyde de manganèse. Or, on sait que l'ozone est décomposé par la chaleur et qu'il n'en est pas de même du chlore ou des vapeurs nitreuses qui résistent à cette épreuve et agissent quand même sur le papier ioduré. La présence de l'ozone dans l'air étant établie, comment peut-on déterminer en quelles proportions?

Laissant de côté les papiers ozonométriques, nous signalerons simplement la méthode de Houzeau et celle de Thénard pour décrire ensuite plus complètement celle actuellement en usage à l'Observatoire de Montsouris.

Houzeau dosait l'ozone en faisant barboter de l'air dans une solution d'iodure de potassium; on chassait l'iode mis en liberté par l'ébullition et le degré d'alcalinité de la liqueur donnait la proportion d'ozone renfermé dans le volume d'air examiné.

A. et P. Thénard se servaient d'une solution arsénieuse dont l'excès pouvait être dosé au permanganate.

Enfin, à l'Observatoire de Montsouris, M. Albert Levy emploie une solution d'arsénite de potasse N/200 mélangé d'iodure de potassium pur à raison de 2 gr. °/₀. Pour l'usage, on étend cette liqueur à N/4000, on en place 20 cc. dans les barboteurs au nombre de trois, puis on fait circuler un certain volume d'air (1,500 à 2,000 litres).

(1) Phil. mag. XXXIV, p. 315.

L'expérience achevée, on titre l'excès d'arsenite au moyen d'une solution d'iode $\frac{N}{1000}$ provenant de la dilution d'une solution $\frac{N}{10}$ titrée fréquemment à l'hyposulfite.

La quantité d'ozone existant dans l'air est très variable; on sait d'ailleurs qu'un grand nombre de substances provoquent sa décomposition.

Houzeau a constaté que, à Rouen et dans la campagne environnante, la quantité d'ozone contenue dans l'air varie avec les saisons ; elle est très grande au printemps, forte en été, faible en automne et encore plus faible en hiver.

Le maximum a lieu en mai et juin, le minimum en décembre et janvier.

On constate sa présence beaucoup plus fréquemment dans les campagnes que dans les villes.

Dans l'air de Rouen, Houzeau (1) n'a trouvé d'ozone que pendant

22 jours, de janvier à mars,
56 » d'avril à juin,
37 » de juillet à septembre,
19 » d'octobre à décembre.

Soit au total : 134 jours dans l'année.

M. Bérigny (2) à Versailles, et M. Böckel (3) à Strasbourg, sont arrivés à des résultats analogues. Le mois de mai coïncide, d'après eux, avec le maximum d'ozone. Selon M. Böckel, il y a une plus grande quantité d'ozone dans l'air le matin que le soir, pendant les mois d'octobre à juin. C'est l'inverse qui a lieu pendant les mois de juillet, d'août et de septembre.

A l'Observatoire de Montsouris, les analyses ont été faites sans interruption depuis 1877 et les chiffres obtenus (4) mon-

(1) Comptes-rendus. LX et LXII.
(2) Comptes-rendus. LX, 903.
(3) Annales de Ch. et de Ph. (4) VI, p. 325.
(4) Henriet. Les gaz de l'air, p. 148 et 150.

trent que la dose d'ozone augmente pendant les premiers mois de l'année, pour décroître jusqu'en décembre ; les maxima ayant lieu en avril, mai et juin.

Les variations quotidiennes sont parfois très grandes. On les attribue en partie à la direction du vent et à l'influence du voisinage d'une grande ville.

M. Albert Levy, en utilisant un ozonographe construit par M. Salleron et formé d'un cercle de papier ioduré-amidonné, dont les secteurs se présentent successivement à l'action de l'air, a constaté que, à Montsouris, qui se trouve au sud de Paris, il y avait beaucoup moins d'ozone dans l'air quand le vent venait du nord ou du nord-est, en traversant la ville, que quand il soufflait dans une direction opposée.

En outre, les vents du nord apportent un principe décomposant l'iodure d'amidon formé. La question du dosage de l'ozone dans l'air est, on le voit, très délicate et les chiffres fournis jusqu'à présent ne peuvent présenter qu'un degré d'exactitude fort discutable.

2. — Ammoniaque et composés oxygénés de l'azote

Scheele fut le premier à constater la présence de petites quantités d'ammoniaque dans l'air, ce qui s'explique aisément par suite de la décomposition des matières organiques azotées à la surface du sol.

Comme l'air renferme de l'acide carbonique, l'ammoniaque pourra s'y combiner et se trouver alors sous forme de carbonate d'ammoniaque.

Enfin lorsque des étincelles électriques éclatent dans l'air humide il y a formation d'acide nitrique et d'ammoniaque qui peuvent également s'unir pour donner de l'azotate d'ammoniaque.

L'ammoniaque et les sels ammoniacaux étant solubles dans l'eau devront se retrouver dans les eaux météoriques, balayant,

selon la pittoresque expression de Bergman, toutes les immondices de l'atmosphère ; ce fait s'est trouvé vérifié par les expériences de divers savants (1).

Brandes et Zimmermann commencèrent, de 1820 à 1825, des recherches régulières sur les eaux pluviales. Après eux Liebig constata la présence de l'ammoniaque dans les eaux de pluie. Barral vers 1852 constata que l'ammoniaque et l'acide nitrique se trouvent normalement dans l'eau de pluie en quantités parfaitement dosables. D'autre part Henry Ben Jones avait trouvé, mais sans le doser, de l'acide nitrique dans des eaux pluviales recueillies en Angleterre, dans diverses localités.

Vers la même époque Bineau dosa d'une manière régulière l'ammoniaque et l'acide nitrique de la pluie tombée à Lyon, et Thomas Way se livra, en Angleterre, à des expériences analogues.

Schœnbein a, de son côté, annoncé avoir reconnu de l'azotite d'ammoniaque dans de l'eau provenant de pluies d'orages.

Les premiers travaux importants concernant cette matière sont dus à Boussingault (2). Ce savant reconnut que l'eau, déposée par un brouillard intense qu'il fit à Paris le 23 janvier 1854, contenait par litre 138 milligrammes d'ammoniaque.

De nombreuses expériences effectuées au Liebfrauenberg, du 5 août au 16 novembre, lui fournirent des quantités d'ammoniaque variant pour l'eau de pluie entre 0 milligr. 2 à 4,03 par litre ; l'eau provenant de la rosée en renfermait 6 milligr. 20 et l'eau donnée par le brouillard de 2 milligr. 56 à 7,21 par litre. L'ammoniaque n'existe donc pas seulement dans l'atmosphère des villes. De plus, en recueillant pendant une pluie d'une certaine durée, des échantillons d'eau pris à différents intervalles et en dosant l'ammoniaque séparément dans chacun d'eux, Boussingault constata que la teneur en ammoniaque va

(1) Barral. Leçon professée à la Société chimique de Paris, 1868.

(2) Annales de Ch. et Ph. (3) XXXIX, p. 257, et XL, p. 129.

en décroissant à mesure que l'eau provient d'une prise plus distante du moment où la pluie a commencé.

Pour effectuer ses dosages, Boussingault admettait que, quand on distille une eau renfermant une petite quantité d'ammoniaque, celle-ci se trouve entraînée dans les premiers produits de la distillation. Il opérait en présence d'un alcali fixe, potasse ou magnésie, et recueillait les 2/3 du volume initial.

M. Schlœsing (1) dans le but de vérifier analytiquement sa théorie des migrations de l'ammoniaque, a étudié comment se répartissait ce gaz entre l'air et l'eau, lorsque l'un ou l'autre de ces fluides, mis en présence, contenait une proportion connue ce cet alcali et à une température déterminée.

Voici ses conclusions :

Pour une même tension d'ammoniaque dans l'air, la quantité d'alcali dissoute, dans une eau naturelle, jusqu'à équilibre de tension, décroît rapidement à mesure que la température augmente.

Les résultats fournis par l'eau de mer et l'eau distillée, sont à peu près identiques ; cependant, pour un même titre ammoniacal, la tension est un peu plus grande dans l'eau de mer.

Une petite quantité de carbonate d'ammoniaque dissous dans l'eau de mer y possède une tension, comme dans l'eau pure, ce qui lui permet de se diffuser dans l'air.

La loi de Dalton n'est pas applicable à l'ammoniaque mélangée à de l'air, dans des proportions de 0,25 à 1 mgr. par mètre cube.

Cette anomalie a amené l'auteur à déterminer le coefficient de partage de l'ammoniaque entre l'air et l'eau pour des températures variant de 0 à 26°.

La connaissance de ces quantités permet de calculer dans l'intervalle de ces températures la loi de partage de l'ammoniaque entre un nuage et la pluie qui s'en échappe.

(1) Comptes-rendus. LXXX, p. 175, 265; LXXI, p. 1252 ; LXXII, p. 747, 846.

Soit une masse d'air saturée d'humidité à la température T et renfermant une quantité d'ammonique A. Si la température devient t il en résultera une condensation représentée par v pour 1 mètre cube.

Si on appelle x la quantité d'ammoniaque contenue dans le vol. d'eau v, 1 litre de cette eau renfermera en ammoniaque $\frac{x}{v}$ et l'air conservera après la condensation une quantité A — x.

Le coefficient correspondant à t dans la table dressée par M. Schlœsing étant K, on aura :

$$\frac{A - x}{\frac{x}{v}} = K$$

d'où l'on tire

$$(1) \quad x = \frac{v}{v + r} \text{ et } A - v = \frac{r}{v + r} \quad (2).$$

Envisageons certains cas où le refroidissement produit 1 gr. d'eau par mètre cube d'air, on a :

T = 25°	20°	15°	10°	5°
t = 24	18,9	13,7	8,3	2,7

D'où l'on déduit en appliquant les formules (1) et (2)
Ammoniaque condensée dans l'eau :

0,027A, 0,04A, 0,064A, 0,11A, 0,19A ;

Ammoniaque restant dans l'air :

0,973A, 0,96A, 0,936A, 0,89A, 0,81A.

L'examen de ces chiffres montre que la proportion d'ammoniaque condensée par une même quantité d'eau croît à mesure que la température s'abaisse, on en déduit que l'ammoniaque d'un nuage n'est pas entièrement entraînée dans la condensation de ce nuage.

Les eaux météoriques ne renferment pas non plus la totalité de l'ammoniaque atmosphérique. Cet entraînement n'a lieu intégralement que pour l'azotate d'ammoniaque, car en ce qui concerne le carbonate d'ammoniaque, la proportion de ce corps pourra augmenter, diminuer ou demeurer constante pendant le passage de la pluie à travers les couches d'air.

Les eaux météoriques ne peuvent donc fournir, sur la proportion d'ammoniaque, que des données incertaines et c'est dans l'air même qu'il faut se procurer les éléments de son dosage, aussi M. Schlœsing a-t il, dans ce but, imaginé un appareil susceptible d'absorber en quelques heures la totalité de l'ammoniaque renfermée dans 30.000 litres d'air.

L'air fortement aspiré pénètre dans uue cloche renfermant de l'eau acidulée sulfurique, par l'intermédiaire d'une plaque de platine percée de 300 trous.

Dans ces conditions, le barbotage est extrêmement énergique et le contact entre le gaz et le liquide se trouve réalisé autant qu'il est possible

L'opération terminée, on titre, après distillation en présence de magnésie.

A l'Observatoire de Montsouris, on opère dans le service de M. Albert Levy ainsi qu'il suit (1) :

L'air, mis en mouvement par une trompe, passe au travers d'un barboteur contenant 25^{cc} d'une liqueur sulfurique à 4$^{gr.}$ d'acide par litre. Le volume d'air passé est indiqué par un compteur ; la liqueur sulfurique est, après le passage de l'air, titrée au moyen du réactif de Nessler.

On étend le liquide à 50^{cc} et on ajoute 1^{cc} de liqueur de Nessler ; s'il y a de l'ammoniaque, il se produit une coloration jaune. La teinte obtenue au bout de dix minutes est comparée, au moyen du colorimètre Duboscq, avec la teinte que donne une liqueur de titre connue, traitée exactement de la même manière au même instant.

(1) Annuaire pour 1897, p. 505.

En divisant la quantité obtenue par le volume d'air passé exprimé en litres, on a la quantité d'ammoniaque par litre d'air.

Quand on ne veut pas employer cette méthode, assez délicate, on a recours au procédé suivant :

On distille le liquide sur de la magnésie calcinée et on recueille l'ammoniaque dans 3[cc] d'une solution sulfurique $\frac{N}{15}$ qui est ensuite saturée par de l'ammoniaque $\frac{N}{60}$ en présence de cochenille, d'orangé-méthyle ou de fluorescéine.

Quels sont les résultats fournis par ces nombreuses analyses?

M. Schlœsing a trouvé en 1865, au quai d'Orsay, à Paris, les chiffres suivants, rapportés à 100[mc] d'air et exprimés en milligrammes.

L'année entière conduisait à une moyenne de 2,25, comprenant 1,93 pour le jour, 2,57 pour la nuit. Les jours pluvieux ont fourni 1,73 et les jours sans pluie 1,93. La différence est, on le voit, très minime, ce qui semble prouver que la pluie enlève peu d'ammoniaque à l'atmosphère.

Par les temps couverts, la proportion est un peu plus faible que par les temps découverts et cela, le jour aussi bien que la nuit.

A Montsouris, la moyenne de treize années (1887-1895) a fourni le chiffre 2,0.

Au centre de Paris, place Saint-Gervais, les nombres sont un peu plus élevés.

Enfin MM Müntz et Aubin (1) ont trouvé sur le Pic du Midi, à 2,880 mètres, un chiffre moyen de 1,35.

La quantité d'ammoniaque renfermée dans l'air est donc assez faible ; quant aux variations observées en ce qui concerne l'ammoniaque libre ou combinée, nous reviendrons sur ce sujet dans la suite.

On a vu plus haut que l'air pouvait renfermer, combinés à

(1) Comptes-rendus, 1882.

l'ammoniaque, des acides azoteux et azotique. Or, ces composés nitreux peuvent également exister dans l'atmosphère à l'état libre, comme l'a montré M. Cloëz (1). Ce savant a constaté que de l'air puisé à environ 1 m. du sol, était susceptible de faire virer au rouge de la teinture de tournesol, sans que la coloration puisse être modifiée par l'ébullition, ce qui exclut l'influence de l'acide carbonique.

En faisant barboter de l'air dans une solution de potasse ou faisant circuler le gaz dans un long tube renfermant du carbonate de plomb, M. Cloëz a constaté la formation dans le premier cas d'azotate de potasse et dans le second cas d'azotate de plomb.

La production d'azotite et d'azotate de cuivre dans la formation de la liqueur de Schweitzer, vient confirmer ces expériences.

A Montsouris, on a dosé l'acide azotique dans l'air, en appliquant le principe de la méthode donnée par Pelouze pour l'analyse des salpêtres.

La détermination quotidienne des quantités d'acide nitrique contenues dans l'air a montré que la proportion de cet acide subit d'un jour à l'autre de très grandes variations, et que, tandis qu'à certaines époques il n'en existe que des traces, la proportion peut, par exemple, à la suite d'un orage, atteindre 12 milligr. par litre.

3. — Oxyde de carbone

L'oxyde de carbone n'existe dans l'air qu'accidentellement, mais sa présence pouvant, par suite de sa grande toxicité, amener des accidents parfois mortels, il est intéressant d'en dire quelques mots, ne fut-ce que pour indiquer les moyens de le reconnaître.

L'oxyde de carbone se forme dans toutes les combustions

(1) C.-R. LII, p. 527.

incomplètes; or, celles-ci sont malheureusement extrêmement fréquentes, de plus, le gaz d'éclairage en contient une dose assez considérable.

De là, deux causes d'intoxication.

On peut constater dans l'air la présence du gaz délétère par plusieurs procédés.

M. Racine a proposé, comme avertisseur d'asphyxie, l'emploi d'une mèche de fulmi-coton imprégnée de noir de platine et susceptible de s'enflammer dans l'air contenant de l'oxyde de carbone par suite de la condensation du gaz dans le platine. L'appareil est disposé de telle façon que la destruction de la mèche met en mouvement une sonnerie électrique.

On peut encore avoir recours aux réactifs. Celui de M. Mermet (1) par exemple, basé sur l'oxydation de l'oxyde de carbone, par le permanganate de potasse en présence de sels d'argent, mais il offre l'inconvénient de n'être pas exclusif et de se modifier sous l'influence d'autres agents, tels que certains principes carbonés ou sulfurés.

Il sera préférable d'employer, ainsi que l'ont conseillé MM. Potain et Drouin (2), une solution de cholorure de palladium au 1/10.000 acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On fait barboter dans ce réactif une certaine quantité d'air à l'aide d'un aspirateur.

Pour peu que cet air renferme de l'oxyde de carbone, le chlorure est en partie décomposé et du palladium se dépose en couche noirâtre sur les parois du tube en même temps que la solution se décolore progressivement.

En décolorant au même degré et par dilution une égale quantité de réactif dans un tube identique, la différence de niveau du liquide dans les deux tubes sera proportionnelle à la quantité d'oxyde de carbone absorbé.

(1) Bull. Soc chim. (3), XVII, 467.

(2) C.-R. Tome CXXVI, p. 938 (1898).

On détermine ainsi le coefficient d'absorption pour l'appareil seulement, car celle-ci n'est pas totale dans les conditions de l'expérience.

Les auteurs pensent que cette méthode, sans présenter une rigueur scientifique, peut fournir dans la pratique des indications utiles au point de vue de l'hygiène et permet de déceler 1/10.000 d'oxyde de carbone en employant 10 litres d'air, ou même une quantité beaucoup plus faible mais en opérant sur une masse gazeuse considérable, ce qui, dans l'espèce, altère les conditions d'exactitude de la méthode.

Longtemps auparavant (1) M. Berthelot avait indiqué le nitrate d'argent ammoniacal, obtenu en traitant une solution de nitrate d'argent à 5 °/o par de l'ammoniaque en quantité rigoureusement suffisante pour dissoudre le précipité formé. Ce réactif est très sensible surtout à chaud, mais, comme celui de Mermet, n'est pas exclusif et se modifie au contact d'un grand nombre de corps réducteurs.

M. Gautier (2) signale encore divers corps pouvant annoncer la présence de l'oxyde de carbone, tels sont : l'acide chromique, le permanganate de potasse, l'acide iodique, l'oxyde d'argent humide et enfin le chlorure d'or, ce dernier paraissant devoir être préféré si l'on a soin d'éliminer les causes d'erreur.

Avant de passer au dosage de l'oxyde de carbone, il y a lieu de mentionner la méthode de Vogel, d'ordre physiologique; on agite avec une goutte de sang diluée dans l'eau, le gaz incriminé, on y ajoute quelques gouttes de sulfure d'ammonium et on recherche au spectroscope les bandes d'absorption. Cette méthode permet de déceler la présence de 2,5 à 4 millièmes d'oxyde de carbone dans l'air.

Le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air peut être réalisé par deux méthodes :

1° Méthode physiologique et chimique;

(1) Comptes-rendus. T. CXII.
(2) C.-R. CXXVI, p. 871.

2° Méthode chimique.

La première méthode employée par divers savants, notamment M. de Saint-Martin (1), a été dans ces dernières années l'objet d'une étude complète de la part de M. Gréhant (2).

Ce savant a montré que, si un animal respire pendant une demi-heure divers mélanges d'air et d'oxyde de carbone, les quantités de ce dernier gaz, fixées par le sang, sont proportionnelles à la teneur de l'air en gaz toxique.

Les gaz sont extraits du sang au moyen de la pompe à mercure et analysés dans le grisoumètre de Coquillon, auquel l'auteur a fait subir quelques modifications.

La méthode chimique repose sur une réaction indiquée par M. Ditte (3) et concernant l'action réductrice de l'oxyde de carbone sur l'acide iodique, avec mise en liberté d'iode et formation d'acide carbonique.

Cette réaction fut utilisée tout d'abord par MM. de la Harpe et Reverdin (4), qui montrèrent que sa sensibilité est telle qu'on peut qualitativement reconnaître l'iode par l'empois d'amidon, en faisant passer sur l'acide iodique à 150° de l'air renfermant 1/50.000 et même 1/100.000 d'oxyde de carbone.

Plus tard, M. Armand Gautier (5) eut également recours à cette réaction. Son procédé consiste à faire passer l'air suspect sur de l'anhydride iodique et à doser l'acide carbonique formé, M. A. Gautier a pu ainsi retrouver 1^{cc} d'oxyde de carbone dilué dans 10 litres d'air.

Enfin, M. Nicloux (6), partant toujours du même principe, préfère doser l'iodure de potassium en employant le procédé donné par Rabourdin (7) : mise en liberté de l'iode de l'iodure

(1) Comptes-rendus. T. CXXVI, p. 1036.
(2) Les gaz du sang. Encyclopédie des aide-mémoire.
(3) Bull. Soc. Chim. T. I, p. 318 (1870).
(4) Bull. Soc. Chim. (3). T. I, p. 163 (1889).
(5) Comptes-rendus. T. CXXVI, p. 793, 931.
(6) Comptes-rendus. T. CXXVI, p. 746.
(7) Comptes-rendus. T. XXXI, p. 784 (1850).

de potassium, par l'acide sulfurique nitreux, dissolution de l'iode dans un volume connu de chloroforme et comparaison de la teinte ainsi obtenue, avec celle que l'on obtient dans les mêmes conditions avec une solution titrée d'iodure de potassium.

Cette méthode permet, selon l'auteur, d'évaluer une proportion d'oxyde de carbone, variant entre 1/1.000 et 1/50.000.

D'après M. Gautier (1) elle ne serait pas à l'abri de critiques, et ce savant a tout dernièrement modifié le procédé de la façon suivante (2) :

« L'air, préalablement filtré dans un tube étroit garni de coton de verre, est lavé dans un peu de lessive de potasse, puis passe sur une courte colonne d'hydrate de baryte, et se sèche sur de l'acide phosphorique anhydre. Aussi, privé de ses poussières, de ses gaz acides et de son eau, il circule successivement dans des tubes de verre liés entre eux sans caoutchouc, grâce à un rodage parfait, et placés à la suite dans une même étuve à air chaud à 100°-105°. Le premier de ces tubes est rempli d'anhydride iodique, le second renferme une colonne de cuivre pulvérulent réduit de son oxyde.

» Si on fait passer à travers cet appareil 200 litres d'air au moins, l'oxyde de carbone tout entier et une partie des hydrocarbures s'y sont oxydés. Il en est résulté de l'acide carbonique et de l'eau que l'on pèse avec soin. Le poids d'oxygène qui leur correspond est facile à calculer. D'autre part, la pesée de l'anhydride iodique indique, après l'expérience, une perte de poids qui, diminuée de celle de l'iode fixée sur le cuivre, donne exactement l'oxygène cédé par cet anhydride. Ce poids est, par rapport à celui de l'oxygène, calculé d'après la totalité de l'eau et de l'acide carbonique produits, inférieur de tout celui de l'oxygène apporté par l'oxyde de carbone.

Si l'on multiplie cette différence *d* par le coefficient 1,75

(1) Comptes-rendus. CXXVI, p. 793.
(2) Comptes-rendus. CXXVI, p. 1299 (1898).

(rapport du poids de l'oxygène O au poids du CO correspondant) on aura le poids de l'oxyde de carbone contenu dans l'air analysé ».

On voit par tout ce qui précède quelles difficultés présente le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air et cependant cette évaluation mérite au point de vue hygiénique d'être effectuée, surtout dans les centres industriels où la production de ce gaz est particulièrement abondante.

4. — Carbures d'hydrogène

Théodore de Saussure a annoncé le premier qu'il existait dans l'air une substance carbonée autre que l'acide carbonique.

Boussingault a confirmé ces expériences et a montré de plus que l'air renferme un corps hydrogéné autre que l'eau.

En faisant passer sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge de l'air préalablement dépouillé d'eau et d'acide carbonique, on peut après l'opération y constater la présence de ces deux substances.

A Lyon, ce principe hydrocarboné atteignait au maximum 1 pour 10.000 parties d'air en volume.

A Groningue, M. Verver a obtenu, pour l'air des contrées marécageuses, une proportion plus forte de ce carbure d'hydrogène.

On admet que ce corps est du formène, qui prend naissance par suite de la décomposition des matières végétales et s'échappe en abondance du sol d'un grand nombre de localités, notamment en Italie, en Sicile, en Asie Mineure, en Perse, en Chine et dans l'Inde.

Enfin, M. Armand Gautier (1) a constaté tout récemment que de l'air des hautes montagnes et surtout celui de la pleine mer, ne contient qu'une trace de composés carbonés combustibles.

(1) Comptes-rendus CXXVII, p. 693 (1898).

5. — Composés sulfurés.

Parmi les composés du soufre existant dans l'air, il y a lieu de signaler l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux et l'acide sulfurique.

L'acide sulfhydrique provient des fosses d'aisance, où il prend naissance en même temps que le sulfhydrate d'ammoniaque.

Sa présence est par conséquent accidentelle et peut être constatée au moyen d'un papier imbibé d'une solution d'acétate de plomb, qui noircit au contact de l'hydrogène sulfuré.

L'acide sulfureux existe dans le voisinage des volcans; on peut le doser en l'absorbant par le bioxyde de plomb sec, ou en le transformant en acide sulfurique, par l'eau oxygénée rendue acide par un peu d'acide borique.

L'acide sulfurique peut provenir de l'acide sulfureux, par oxydation directe. Il existe en très faible quantité dans l'air duquel il se sépare avec la vapeur d'eau.

6. — Iode.

La présence de l'iode dans l'air a été très discutée. Annoncée par M. Chatin (1) et confirmée par Thénard, Bussy, Bouis, Marchand, elle a été contestée par Cloëz, de Luca, Mène, etc.

D'après M. Chatin, dans les régions alpines, l'iode se rencontrerait en moins grande quantité qu'à Paris, où même ferait complètement défaut.

Tout récemment (2) M. Armand Gautier a repris la question et lui a consacré un important mémoire.

Ce savant a tiré de son travail les conclusions suivantes :

(1) Comptes-rendus. T. L, p. 420.
(2) Comptes-rendus, 13 mars 1899. T. CXXVIII, p 643-649.

Il ne paraît pas que l'iode existe dans l'air, du moins en quantité sensible, à l'état de vapeur provenant de la décomposition, expérimentalement établie, des iodures alcalins par l'oxygène en présence de l'acide carbonique (Berthelot) ou par l'ozone atmosphérique.

L'air de Paris contient en effet moins de 1/500 de milligramme d'iode libre ou à l'état de gaz iodés dans 4.000 litres d'air environ.

L'air de Paris, des bois, de la montagne et de la mer ellemême n'en fournit pas davantage, soit à l'état organique, soit à l'état d'acide iodhydrique, soit sous celui d'iodures alcalins ou terreux, issus de la mer ou du sol.

L'iode de l'air se trouve accumulé dans les parties les moins denses des poussières ; il ne devient sensible qu'après fusion à la potasse ; il est surtout abondant dans l'air de la pleine mer, où ne se rencontrent pas de poussières minérales insolubles, mais où sont emportées les spores, algues et débris du plankton : toutes ces constatations portent l'auteur à penser que la majeure partie de l'iode de l'air paraît surtout originaire d'algues microscopiques ou de spores iodées d'origine marine, sans que rien démontre toutefois que les végétaux terrestres inférieurs ne puissent fournir aussi une partie de ce métalloïde.

7. — Alcool

M. Muntz (1) a constaté dans les eaux météoriques la présence d'une petite quantité d'un corps neutre susceptible de fournir de l'iodoforme en présence de l'iode.

Cette substance serait de l'alcool éthylique qui, ainsi que l'a montré M. Berthelot, peut prendre naissance dans la décomposition d'un grand nombre de substances organiques.

(1) C.-R. T. XCII, p. 499.

8. — Hydrogène

La présence dans l'air d'une petite quantité d'hydrogène a été signalée tout récemment par M. Armand Gauthier (1). Ce gaz existe toujours dans l'air pur en proportion sensiblement constante de 11 à 18 cc. par 100 litres d'air calculé sec à 0° et à 760 mm. ; soit, à peu près, 1,5 dix-millième en volume.

L'hydrogène libre fait donc partie des éléments de l'atmosphère ; son volume est à peu près égal à la moitié de celui de l'acide carbonique de l'air correspondant.

9. — Odeurs

Quoiqu'il soit impossible de préciser la nature des odeurs de l'air, on a cherché cependant à les doser.

M. Gérardin précipite les matières odorantes de l'air au moyen de vapeur d'eau sous pression. L'eau condensée est titrée à l'ébullition par le permanganate de potasse.

Malheureusement ce procédé ne peut donner que des résultats comparatifs entre eux. De plus il a l'inconvénient de comprendre, dans le dosage, des matières organiques pouvant être parfaitement inodores.

10. — Miasmes

On a supposé que dans l'air confiné la diminution de la quantité d'oxygène et l'augmentation de la proportion d'acide carbonique n'étaient pas les seules causes des accidents qui pouvaient s'y produire.

On a cru devoir faire entrer en ligne de comptes les *miasmes*, qu'Orfila désignait par l'expression de *vapeurs animalisées.*

(1) C.-R. T. CXXVII, p. 693.

Gavarret a démontré que l'oxygène ne diminuant pas, l'acide carbonique n'augmentant pas, les miasmes suffisent pour tuer.

Pour le prouver, il place des animaux dans l'air confiné, enlève l'acide carbonique au fur et à mesure de sa production et le remplace par de l'oxygène; au bout d'un certain temps, les animaux, dont la respiration n'est pas gênée, succombent cependant.

Des expériences dues à Brown-Séquard et D'Arsonval (1) ont confirmé cette manière de voir et ont conduit les auteurs à cette conclusion :

L'air confiné, chargé d'exhalaisons pulmonaires, n'est pas nuisible par l'acide carbonique qu'il contient, mais par un principe extrêmement énergique, que les poumons de l'homme, du chien, du lapin, produisent à l'état de santé et qui sort sans cesse avec l'air expiré.

Les auteurs pensent qu'il est probable, sinon certain, que c'est cet agent toxique qui rend si dangereux l'air confiné et ils lui attribuent une nature alcaloïdique.

M. Béchamp, de son côté, explique cette toxicité par une zymase de l'air expiré par l'homme sain.

La recherche de ce qu'on nomme *émanations miasmatiques* est difficile ; on n'a pu jusqu'à présent en doser la quantité.

Gavarret a donné un procédé permettant de constater leur présence. Il consiste à condenser les miasmes, en même temps que l'humidité de l'air sur une carafe remplie d'eau glacée.

L'eau de condensation recueillie, étant abandonnée plusieurs jours à elle-même, ne doit pas sentir mauvais. Évaporée avec quelques gouttes d'acide sulfurique, elle ne doit pas donner un résidu noir à odeur de corne grillée. Si ces deux essais donnent des résultats positifs, l'atmosphère renferme des miasmes, des vapeurs animalisées, des émanations miasmatiques, dont la toxicité est à redouter.

(1) Société de Biologie, 11 février 1888.

Cependant ces faits sont loin d'être acceptés sans réserve. De nouvelles expériences exécutées par MM. Dastre et Loye, Offmann, Wellenhof, Russeau-Giliberti et G. Alessi, n'ont pas confirmé les recherches de MM. Brown-Séquard et D'Arsonval (1).

Cependant, il est incontestable que l'air déjà inspiré, débarrassé de son acide carbonique par l'emploi du bioxyde de sodium (2) par exemple ou de tout autre absorbant et enrichi artificiellement en oxygène, ne présente pas les caractères de l'air normal.

Il est susceptible de provoquer de la céphalalgie et des nausées, en un mot, bien caractéristique, il est *vicié.*

Dans l'état actuel de la science les causes de cette viciation ne paraissent pas connues et tout ce qu'on peut dire c'est que le champ d'action de ces substances est limité alors qu'il n'en est pas de même des bactéries dont la disparition ne peut s'obtenir que par suppression des milieux nutritifs indispensables à leur existence et à leur développement.

11. — Poussières de l'air

L'air renferme, en outre des corps dont nous avons parlé, des poussières de nature minérale ou organique, enfin des spores cryptogamiques.

La nature des poussières de l'air varie suivant les lieux. C'est ainsi que parmi les éléments inertes, l'air des appartements habités tient en suspension une foule de fibres textiles qu'on rencontre rarement dans l'air de la campagne.

D'une manière générale on peut citer parmi les substances inertes des particules de nature terreuse, charbonneuse et ferrugineuse, que les réactifs désignent comme étant des phosphates, des carbonates, de la silice, de l'oxyde de fer.

(1) Wurtz. 2e supp. T. I, p. 114.
(2) Desgrez et Balthazard. Comptes-rendus, CXXVII, p. 361 (1899).

En plein air et loin des villes on trouvera, pour un même volume d'air, une quantité moins grande de poussières formées le plus souvent de débris d'origine végétale.

Les grains d'amidons se trouvent un peu partout, à la ville comme à la campagne.

Enfin à cette nomenclature déjà longue, ajoutons : le duvet échappé au corps des oiseaux, les écailles de papillons, des dépouilles d'insectes microscopiques, et parfois, mais très rarement des diatomées, des œufs et des cadavres d'infusoire.

Le dosage des poussières peut se faire, en les recueillant par aspiration, dans un tube bourré de ouate et préalablement taré.

Parmi les corpuscules vivants de l'atmosphère, il faut citer d'abord les pollens des végétaux, puis les spores cryptogamiques, les algues vertes, les levures, les diatomées, les desmidées, etc.

A Paris, le chiffre des pollens peut, en été, atteindre 5,000 à 10,000 par mètre cube d'air.

Les moyennes générales mensuelles des spores comptées par mètre cube d'air, à l'Observatoire de Montsouris, de 1878 à 1882 inclusivement, varient, suivant les mois, de 5,000 à 35,000, le minimum ayant lieu en mars et le maximum en juin.

Le dosage des spores cryptogamiques peut se faire au moyen d'un aéroscope, appareil dans lequel on peut diriger un jet d'air, sur une lamelle enduite d'un liquide visqueux.

L'opération terminée, on examine, au microscope, la lamelle et on en déduit la richesse de l'air en spores cryptogamiques.

On peut également employer le dosage par culture dans des milieux nutritifs, mais cette méthode est d'une application moins générale et donne toujours des chiffres plus faibles que ceux obtenus par les aéroscopes.

Les aéroscopes ne peuvent servir au dosage des bactéries atmosphériques. Quoique plusieurs auteurs ont cru pouvoir employer directement le microscope, notamment Lemaire,

Salisbury, Selmi, cette méthode est aujourd'hui abandonnée. On préfère recueillir les bactéries de l'atmosphère en les dirigeant dans de l'eau stérilisée au préalable, qu'on ensemence ensuite par fractions dans des milieux nutritifs. Pasteur (1) a indiqué à ce sujet un mode opératoire fort simple. On peut encore employer le procédé du *barbotement*, ou les *filtres solubles*, notamment celui au sel marin recommandé par M. Fol (2).

Sans plus entrer dans le détail des méthodes, nous signalerons encore les procédés, moins rigoureux cependant, du Dr Hesse, du Dr Pietri, de MM. de Giacomi, Strauss, Wurtz, Forsteter, etc., en renvoyant le lecteur aux traités spéciaux.

Empruntons à M. le Dr Miquel, directeur du service bactériologique de l'Observatoire de Montsouris, quelques-uns des résultats qu'il ne cesse de grouper depuis une douzaine d'années.

On constate que la moyenne mensuelle des bactéries récoltées par mètre cube d'air varie, à Paris, entre 2.310 et 5.950; à Montsouris, entre 170 et 676.

Le tableau suivant montre les variations correspondant aux diverses saisons.

SAISONS	A MONTSOURIS	AU CENTRE DE PARIS
Hiver	218	2.960
Printemps	395	5.120
Été	591	5.450
Automne	253	3.640
MOYENNE ANNUELLE	364	4.290

Le nombre des bactéries diminue avec l'humidité, augmente avec la sécheresse.

Au sommet des montagnes élevées ou en pleine mer le nombre des bactéries est sensiblement nul. Au contraire, dans les habitations, dans les hôpitaux et dans les égouts, ce nombre

(1) Comptes-rendus. T. LI, p. 349.
(2) Nature. 1885.

devient considérable et peut atteindre 100 000 par mètre cube d'air.

Quant à la nature des bactéries trouvées dans l'air, M. Miquel annonce 8 à 900 espèces appartenant aux tribus des microcoques, des bacilles, des bactéries et des vibrions.

« Finalement, d'après le même savant, il résulte des longs travaux auxquels se sont livrés les micrographes, que l'air est, de tous les éléments qui nous entourent, le moins chargé d'espèces virulentes, mais tout n'a pas encore été dit et de nouvelles investigations sont encore nécessaires pour compléter la flore des algues innombrables soulevées par les courants atmosphériques ».

Chapitre V.

Les nouveaux gaz de l'air

Jusqu'à ces dernières années, on admettait que tous les constituants de l'air étaient connus, et les savants paraissaient avoir cessé toute investigation de ce côté, quand une nouvelle découverte, due à Lord Rayleigh et au professeur William Ramsay, vint fixer de nouveau l'attention sur ces matières (1).

Lord Rayleigh, en cherchant à déterminer avec précision la densité de divers gaz, fut frappé de la différence qui existait entre la densité de l'*azote chimique* et celle de l'*azote atmosphérique*. Ce dernier est en effet 0,5 °/₀ environ plus lourd que l'azote chimique, obtenu au moyen de méthodes variées : décomposition de l'urée par l'hyprobromite, décomposition par la chaleur de l'azotite d'ammoniaque, etc.

C'est ainsi que le poids moyen du litre d'*azote atmosphérique* étant de 1gr 2572, le poids moyen du litre d'*azote chimique* est seulement de 1gr 2505.

L'azote atmosphérique peut être séparé de l'oxygène soit par l'action du cuivre ou du fer au rouge, soit encore au moyen de l'hydrate ferreux. De nombreuses expériences fournirent les mêmes différences entre les valeurs des densités de ces *azotes* d'origine différente. Dans le but de trouver la clef du problème l'auteur effectue avec toutes les corrections nécessaires des mesures portant sur de l'azote ayant des origines extrêmement variées et purifié avec grand soin. Toujours la différence subsiste.

(1) Proc. Roy. Soc. Tomes LIII, LV, LVII.

Il en fut de même après le passage de l'étincelle électrique. Enfin, pour éliminer tout sujet de critique, des tubes remplis d'azote furent conservés 8 mois. Au bout de ce temps la densité n'avait pas varié, on ne pouvait donc attribuer les différences constatées à une dissociation partielle des molécules Az^2 en 2 Az pas plus qu'à une condensation de l'azote, rappelant l'ozone et il ne restait qu'une solution en perspective, la possibilité d'un mélange au moins pour l'un des deux gaz.

L'hypothèse d'une dissociation ou d'une condensation se trouvant abandonnée, la qualité de mélange ne pouvait vraisemblablement s'appliquer à l'*azote chimique*; c'était donc du côté de l'*azote atmosphérique* qu'il fallait orienter les recherches.

C'est ce que fit Lord Rayleigh en collaboration désormais avec M. William Ramsay.

Les savants anglais effectuèrent, par deux procédés différents, l'analyse de l'*azote atmosphérique*, et cette analyse, effectuée avec toutes les garanties de rigueur et de précision nécessaires, les conduisit à la découverte d'un nouveau gaz; lequel, nommé tout d'abord *Ekazote*, par analogie avec l'ékabore, l'éka-silicium, l'éka-aluminium de Mendeleef, reçut plus tard et d'une manière définitive le nom d'*Argon* (de ἀρνόν, inactif) avec la lettre A pour symbole.

M. Ramsay eut tout d'abord, en se basant sur des expériences précédentes, l'idée de traiter l'azote par le magnésium à la température du rouge. A mesure que l'absorption se produisait, on laissait pénétrer une nouvelle quantité de gaz dans le tube où se trouvait le magnésium. L'expérience terminée, le résidu gazeux extrait au moyen d'une pompe à mercure était pesé. La première pesée effectuée en mai 1894, quoique portant sur un très faible volume gazeux ($40^{cm\,3}$), montra cependant que la densité de l'azote avait augmenté; au lieu d'être quatorze fois plus lourd que l'hydrogène, ce gaz l'était devenu quinze fois plus.

Ce résultat montrait que l'azote avait subi une modification

ou bien, et ce qui paraissait plus vraisemblable, que l'air renfermait un nouveau gaz.

L'expérience fut reprise dans des proportions plus considérables. L'azote passait alternativement d'un gazomètre à uu autre en traversant des tubes contenant de l'oxyde de cuivre chauffé, des tubes à chaux sodée et à acide phosphorique, enfin, un tube renfermant du magnésium et porté au rouge.

Au bout de dix jours, l'appareil fut modifié, de manière à pouvoir opérer sur une plus petite quantité de gaz mais dans les mêmes conditions.

Finalement, quelques jours après, le volume gazeux était quatre-vingts fois plus petit que celui de l'azote atmosphérique initial.

L'étude de ce résidu gazeux fit supposer l'existence d'un gaz environ vingt fois plus lourd que l'hydrogène et montrant au tube de Plücker un groupe de lignes rouges et vertes n'appartenant au spectre d'aucun gaz connu.

Lord Rayleigh, de son côté, ne restait pas inactif; reprenant une ancienne expérience de Cavendish, il fit de son côté l'analyse de l'air et arriva à peu près au même résultat que M. Ramsay.

Laissons d'abord la parole à Cavendish (1) :

« L'acide azotique, par son union au phlogistique, est transformé en un gaz ayant les propriétés de l'air phlogistiqué (azote) ; aussi, est-il raisonnable de supposer qu'une partie au moins de l'air phlogistiqué de l'atmosphère provient de cet acide uni au phlogistique ; mais il est douteux que le tout soit de cette nature. N'y a-t il pas là un grand nombre de substances comprises par nous sous cette dénomination d'air phlogistiqué ? »

« J'ai fait diverses expériences, pour voir si tout ou seulement une partie de l'air phlogistiqué de l'atmosphère pouvait se transformer en acide nitrique, s'il n'y avait pas là un corps

(1) Phil. Transac. 78, 271.

de nature différente refusant d'entrer en combinaison. Ces expériences démontrent que la plus grande partie de l'air, traité comme je l'ai déjà dit, est absorbée; mais il y a un résidu non fixé. Est-il de même nature que le reste ? Pour m'en rendre compte, j'ai traité comme ci-dessus un mélange d'air ordinaire et d'air déphlogistiqué (oxygène) jusqu'à ce qu'il ne restât plus qu'une très faible partie de gaz non combiné. »

« Pour enlever autant que possible l'air phlogistiqué, j'ai additionné le gaz restant d'air déphlogistiqué et continué l'étincelle jusqu'à cessation d'absorption. Ayant ainsi condensé autant que possible l'air phlogistiqué, je l'ai abandonné sur une solution de sulfure de potassium, pour absorber l'excès d'air déphlogistiqué. »

« Il me resta alors une petite bulle d'air non absorbée, environ 1/120 de la quantité de gaz primitivement traitée. Il y a donc une partie de l'air phlogistiqué (azote) de notre atmosphère qui diffère du reste et ne peut être transformée en acide nitrique. Elle constitue tout au plus 1/120 du tout. »

Lord Rayleigh fit de nouveau cette expérience, obtint également un résidu et, comme M. Ramsay, fut surpris de l'aspect du spectre fourni par l'étincelle. Il constata, en outre, que le résidu était sensiblement proportionnel à la quantité d'air employée.

Ce fut à la suite de ces essais, effectués de part et d'autre, que Lord Rayleigh et M. Ramsay se décidèrent, au mois d'août 1895, à annoncer la découverte d'un nouvel élément dans l'atmosphère.

Cette communication fut accueillie avec défiance par un grand nombre de chimistes et, en présence de cet état d'esprit, on dut chercher de nouvelles preuves, déduites par exemple de méthodes physiques. On peut en effet, par l'étude des vitesses de diffusion, reconnaître si un gaz est pur, ou formé par un mélange de composants de densités différentes.

Appliquée à l'azote atmosphérique, cette méthode permet de

constater que ce gaz est un mélange. Voici comment. Une grande quantité d'air est assujettie à s'écouler lentement, à travers une série de tuyaux de pipe, reliés et enfermés dans un tube de verre, au sein duquel on a fait le vide. Or, d'après la loi de diffusion, les gaz les plus légers s'écoulent les premiers; il en résultera que l'azote provenant de l'air recueilli à la sortie du tuyau de pipe sera moins lourd que l'azote de l'air pesé à son entrée si, comme on veut le démontrer, l'azote atmosphérique renferme un gaz plus lourd que lui-même. C'est bien ce que l'expérience vérifie.

D'autre part, on constata que la solubilité de ce nouveau gaz dans l'eau est beaucoup plus grande que celle de l'azote, quoique inférieure à celle de l'oxygène. Si nous donnons dorénavant à ce gaz le nom d'*argon*, on a pour la solubilité dans 100 volumes d'eau à la température ordinaire :

Azote	1 vol. 5
Argon	4 vol.
Oxygène.	4 vol. 5

On pourra donc obtenir un gaz plus riche en argon en dissolvant l'air dans l'eau et en extrayant ensuite les gaz dissous.

Ces procédés, basés sur la diffusion ou sur la solubilité, n'offrent d'intérêt que pour prouver d'une manière irréfutable l'existence de l'*argon*. Au point de vue de sa préparation ils laissent trop à désirer pour mériter d'être employés et on en revient finalement aux méthodes chimiques, dont on ne peut d'ailleurs se dispenser complètement dans aucun cas.

Jusqu'à présent les seules sources d'argou ont été : l'air atmosphérique, certaines eaux minérales, une météorite et quelques rares minéraux ; enfin M. Schlœsing fils (1) a signalé sa présence dans le grisou et dans le gaz de Rochebelle. Voyons d'abord les méthodes actuelles pour l'extraire de l'air atmosphérique.

(1) Comptes-rendus. T. CXXII, p. 233, 302.

On peut évidemment employer les procédés précédemment décrits : la méthode électrique et celle au magnésium.

Une méthode présentant de grands avantages a été décrite par Lord Rayleigh dans sa conférence devant le « Royal Institut » en janvier 1896 (1).

L'appareil se compose d'un ballon dont le col, placé en bas, est fermé par un bouchon traversé par plusieurs tubes, dont l'un amène un jet de soude (en solution étendue) qui vient s'écraser au sommet du ballon et retombe le long des parois qui se trouvent ainsi constamment humides. Un second tube sert de trop plein à la liqueur de soude, tandis qu'un troisième amène un mélange d'oxygène et d'*azote atmosphérique* dans des proportions telles que ces deux gaz se combinent sous l'influence de l'étincelle électrique, produite à l'intérieur du ballon au moyen de deux électrodes en platine. Il se forme du peroxyde d'azote qui se dissout dans la soude, en donnant un mélange d'azotite et d'azotate de sodium. Le courant de soude, tel qu'il est disposé, permet d'obtenir en même temps le refroidissement des parois du ballon.

Le courant alternatif doit être fourni de préférence par un transformateur et les pointes de platine, entre lesquelles se produit la décharge, doivent être très fortes, étant donné l'intensité de l'effet calorifique.

D'après l'auteur on peut, en opérant de cette façon, produire sept à huit litres de gaz par heure.

Cependant, ce procédé permet d'obtenir difficilement de l'argon pur, la fixation des dernières traces d'azote à la fin de l'expérience pouvant demander beaucoup de temps; de plus il nécessite une dépense d'énergie électrique assez considérable. Aussi, dans bien des cas, le procédé au magnésium sera-t-il d'un emploi plus facile et plus rapide.

Quoique le magnésium ne soit pas le seul corps susceptible

(1) Ramsay. Les gaz de l'air. (Trad. Charpy). Carré et Naud, édit., Paris 1898.

d'absorber l'azote, lord Rayleigh et M. Ramsay l'emploient de préférence pour préparer l'argon.

On commence d'abord par débarrasser l'air atmosphérique de la plus grande partie de son oxygène, par le cuivre porté au rouge, puis on le fait passer ensuite lentement sur de la chaux sodée, de l'anhydride phosphorique, du magnésium porté au rouge, de l'oxyde de cuivre, et enfin de nouveau sur de la chaux sodée et de l'anhydride phosphorique.

Quand l'azote arrive au contact du magnésium en poudre grossière et porté au rouge vif, la combinaison avec incandescence se produit à l'entrée du tube et se propage peu à peu, jusqu'à ce que tout le magnésium ait été converti en azoture, de couleur rouge orangé. Le résidu gazeux, recueilli sur du mercure, est de l'argon.

On peut remplacer le magnésium, par d'autres corps susceptibles de fixer l'azote. Tels sont le bore, le silicium, le titane, le lithium, le strontium, le baryum, l'aluminium et le mercure ou encore un mélange de carbonate de baryum et de charbon porté au rouge.

Nous laissons de côté l'hydrogène, peu pratique, et l'oxygène, déjà employé. Parmi ceux que nous venons de mentionner, citons le lithium recommandé par M. Guntz (1) et par M. Deslandres.

M. Limb (2) a signalé comme pouvant servir à absorber l'azote, pour la mise en liberté de l'argon, des mélanges riches en baryum tels que ceux résultant de l'action du sodium sur du fluorure de baryum ou du fluorure double de baryum et de sodium ; d'autre part M. Maquenne (3) a recommandé l'emploi d'un mélange de chaux et de magnésium qui peut jouer le rôle de ce dernier métal, mais à une température plus basse. Son emploi est donc avantageux. Les autres absorbants de l'azote n'ont pas été employés.

(1) Comptes-rendus, 1895. T. CXX, p. 777.
(2) Comptes-rendus. T. CXXI, p. 887.
(3) Comptes-rendus. T. CXXI, p. 1147.

Quelle que soit la méthode utilisée, l'argon obtenu n'est pas pur; il est nécessaire de le purifier par des passages répétés dans un appareil analogue à celui qui a servi à le préparer au moyen du magnésium.

L'argon passe successivement et bulle à bulle dans des tubes renfermant du cuivre, de l'oxyde de cuivre, du magnésium chauffé au rouge, de la chaux sodée et de l'anhydride phosphorique.

Le cuivre sert à absorber l'oxygène, l'oxyde de cuivre brûle les substances organiques en donnant de l'acide carbonique qui est absorbé par la chaux sodée, enfin les gaz qui se dessèchent partiellement en passant sur ce dernier réactif achèvent leur dessiccation au contact de l'anhydride phosphorique.

Quant au magnésium, il a pour effet d'absorber les dernières traces d'azote. Si l'on a soin de faire durer plusieurs jours cette opération, on obtient, en recueillant finalement le gaz sur du mercure, de l'argon sensiblement pur. On a cherché si l'azote chimique renfermait de l'argon et, à vrai dire, on en a découvert, mais en quantités négligeables. C'est ainsi que 3 litres de gaz ont fourni 3^{cm3} de résidu, alors que, pour un même volume d'azote atmosphérique, il eût été dix fois plus considérable; on doit donc attribuer à des erreurs d'expérience la présence de ce gaz.

L'argon étant relativement très soluble dans l'eau, il était intéressant de le rechercher dans les eaux minérales naturelles, où sa présence ne tarda pas à être reconnue par M. Bouchard (1). Cette question devint l'objet d'études de la part de divers savants, notamment M. Kayser (2), MM. Troost et Ouvrard (3), lord Rayleigh et MM. Ramsay, Travers et Kellas (4);

(1) Comptes-rendus. T. CXXI, p. 392.
(2) Chemical News. T. 72, p. 89.
(3) Comptes-rendus. T. CXXI, p. 394.
(4) Proc. Roy. Soc. LIX, p. 68. — Phil. Trans. CLXXXVI, p. 227. — Comptes-rendus As. Sc. CXXI, p. 394.

enfin M. Moureu (1). — M. Bouchard a établi dans les eaux de la source de la Raillière, à Cauterets, la présence très nette de l'argon, accompagné de l'hélium, autre substance récemment signalée par M. Ramsay et extraite en même temps de ce minéral par M. Langlet au laboratoire de M. Clève.

Des études analogues furent faites en Angleterre, par lord Rayleigh, le professeur Ramsay, MM. Travers et Kellas.

Parmi les eaux étudiées, signalons celles de Both, qui contiennent beaucoup d'azote, un peu d'argon et des traces d'hélium ; les eaux de Buxton contiennent de l'azote et un peu d'argon ; les eaux de « Allhusen's Well » dans le Middlesborough, dégagent un gaz inflammable formé en partie d'azote, de gaz des marais, et renfermant 0,4 pour 100 d'argon ; l'eau des sources chaudes d'Islande dégage un gaz un peu plus riche en argon que l'air atmosphérique ; enfin, l'eau des sources sulfureuses d'Harrogate dégage un gaz renfermant également une quantité appréciable d'argon.

En analysant les gaz provenant de la source de Maizières (Côte-d'Or), M. Moureu (2) a obtenu un résidu dans lequel M. Deslandres a reconnu au spectroscope les raies de l'argon et de l'hélium.

MM. Troost et Ouvrard ont montré que l'hélium de la source du bois n'était pas emprunté à l'atmosphère mais bien au sol.

D'ailleurs, malgré tout le soin apporté aux expériences, lord Rayleigh d'une part, puis d'autre part MM. Ramsay et Collie, ne purent mettre en évidence la présence de l'hélium dans l'atmosphère.

MM. Mac Donald et Kellas (3), en cherchant si l'argon n'existait pas combiné dans la nature, firent porter leurs expériences sur deux souris et des petits pois. Dans aucun cas on ne put obtenir d'argon, et l'azote recueilli fut absorbé sans résidu, on

(1) Comptes-rendus. T. CXXI, p. 819.
(2) Comptes-rendus. T. CXXI, p. 819.
(3) Chem. News. T. 695, p. 169.

est donc en droit d'admettre que ni les tissus animaux, ni les tissus végétaux ne contiennent d'argon. M. Zalewki (1), en cherchant l'argon dans la matière colorante du sang, a également obtenu un résultat négatif.

Nous devons cependant mentionner que MM. Regnard et Schlœsing (2) ont trouvé 0 c 4 d'argon dans les 20 c 4 gaz extraits d'un litre de sang et que d'autre part MM. Schlœsing et Richard (3) ont constaté la présence de ce même gaz dans la vessie natatoire des murènes, des physalies et du synaphobranchus, ce dernier capté à 1385m de profondeur.

Avant d'exposer un mode de dosage de l'argon, il convient de donner quelques indications sur ses propriétés physiques et chimiques. Le gaz préparé par la méthode de l'étincelle paraît avoir une deusité de 19,7 par rapport à l'hydrogène, on obtient une moyenne de 19,90 pour le gaz préparé à l'aide du magnésium. Les dernières mesures de lord Rayleigh et de M. Ramsay ont fourni le nombre 19,94.

En ce qui concerne la solubilité, on constate également une légère différence suivant le mode d'extraction. A 12° l'eau dissout 3 vol. 94 °/₀ d'argon préparé par l'action de l'étincelle et 4 vol. 05 d'argon obtenu au moyen du magnésium.

M. Olzewski (4) a liquéfié l'argon à la température de — 128°6 et sous une pression de 38 atmosphères, il se présente alors comme un liquide incolore. La pression critique est de 50 atm. 6, la température critique pouvant être exprimée par le nombre moyen de — 121°. L'argon a pu être solidifié à — 189°6 en une masse ressemblant à de la glace et devenant, à une température plus basse, blanche et opaque.

Il est assez difficile d'obtenir de l'argon ne présentant plus au spectroscope les raies de l'azote. Il se distingue cependant

(1) Arch. des Sc. biol. T. 6, p. 51.
(2) Comptes-rendus. T CXXIV, p. 302.
(3) Comptes-rendus. T. CXXII, p. 615.
(4) Wiedemann's Beiblätter. T. XV, p. 29.

de ce gaz, en donnant, suivant l'intensité du courant, deux spectres de lignes, tandis que l'azote, dans les mêmes conditions, donne tantôt un spectre de bandes, tantôt un spectre de lignes.

C'est en opérant dans un tube de Plücker, avec une partie capillaire au milieu et sous une pression de 3^{mm} qu'on obtient la plus grande luminosité et le spectre le plus brillant. La décharge est alors rouge orangé, et la partie rouge du spectre contient 2 lignes caractéristiques. Au bout d'un certain temps, les bandes de l'azote disparaissent, ce gaz étant probablement absorbé par le platine. Si l'on remplace le platine par de l'aluminium, l'azote disparaît également, mais il intervient de l'hydrogène, occlus sans doute dans le métal et mis en liberté par le courant.

Mais le phénomène lumineux que l'on vient de décrire peut apparaître sous une forme très différente. Si en effet on diminue la pression en même temps qu'on intercale dans le circuit une bouteille de Leyde, la couleur de la décharge lumineuse n'est plus rouge, mais bleue, et le spectre offre des lignes différant à peu près totalement des lignes fournies par le spectre précédent. En les photographiant de manière à les avoir superposés, on constate que 26 lignes seulement sont communes, le spectre bleu renferme 119 raies et le spectre rouge 80.

On peut caractériser l'argon dans l'azote atmosphérique, en soumettant ce gaz à l'action du courant pendant plusieurs heures, sous une pression de 52^{mm}.

La résistance augmentant peu à peu, on donne une valeur plus grande à l'intensité du courant et on intercale dans le circuit une bouteille de Leyde ; dans ces conditions le spectre de l'azote finit par disparaître et on peut observer à sa place le spectre bleu de l'argon. L'hypothèse qui tendrait à admettre la possibilité de l'existence de *deux argons* ayant, l'un un spectre rouge, l'autre un spectre bleu, ne paraît pas justifiée, car l'oxygène présente aussi plusieurs spectres. La raison donnée

n'est donc pas suffisante et on pourra déduire de l'étude spectroscopique de l'argon, dont le spectre n'est comparable à aucun des spectres des éléments connus, que cette substance est un élément.

Les propriétés chimiques de l'argon ne sont pas, comme son nom l'indique, susceptibles d'un grand développement.

M. Berthelot (1) a sous l'influence de l'étincelle électrique tenté de le combiner à la benzine et au sulfure de carbone. On obtient dans ces expériences des phénomènes de fluorescence assez remarquables et il y a en même temps absorption d'une portion du volume gazeux mis en expérience, lequel peut être régénéré en traitant convenablement le dépôt formé. M. Berthelot a cru également reconnaître dans le spectre des luminescences développées dans ces essais, des radiations appartenant au spectre de l'aurore boréale.

MM. Troost et Ouvrard (2) ont combiné l'argon au magnésium ou plutôt à sa vapeur en prolongeant l'action de l'effluve.

En dehors de ces réactions personne n'a pu faire entrer l'argon en combinaison.

L'hydrogène en présence des acides, l'oxygène en présence des alcalis et le chlore sec ou humide sont, même avec le concours de l'étincelle, demeurés impuissants.

Le soufre et le phosphore au rouge vif, le tellure en vapeur, le potassium et le sodium, restent inaltérés.

Au rouge blanc, la chaux sodée, la soude caustique, le nitrate de potassium, le peroxyde de sodium, les persulfures de sodium et de calcium sont sans action.

Les oxydants aussi bien que le bore et le silicium à l'état naissant ne sont pas plus actifs.

Enfin M. Moissan (3) a essayé mais en vain de combiner à l'argon, le titane, le bore, le lithium, l'uranium et le fluor.

(1) Comptes-rendus. T. CXX, p. 581, 1316, 662. 797, 1386.
(2) Comptes-rendus. T. CXXI, p. 394.
(3) Comptes-rendus. T. CXX, p. 966.

Il convient cependant de signaler que M. Villard (1), en comprimant l'argon à 150 atmosphères en présence d'eau à 0° a obtenu un hydrate dissociable et dont la tension, qui a 0°, est de 105 atmosphères, croît avec la température. Ainsi, à 8°, elle atteint déjà la valeur de 210 atmosphères.

Le dosage de l'argon a été effectué par M. Schlœsing fils (2), en opérant sur des volumes d'air correspondant à un litre et demi d'azote environ.

Toutes les lectures ont été faites sur le mercure de manière à éviter l'influence de l'eau et à supprimer les causes d'erreurs qui auraient pu en résulter.

L'air, aspiré au moyen d'une pompe à mercure, passe sur du cuivre et de l'oxyde de cuivre portés au rouge, puis est lavé à la potasse.

Le mélange d'azote et d'argon, mesuré dans un volumètre, est astreint par le jeu d'une trompe à passer dans un tube d'acier renfermant de l'oxyde de cuivre et du magnésium à la température du rouge, et cela autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir une absorption totale de l'azote. Le gaz résiduel est amené dans le volumètre, puis on rince l'appareil une ou deux fois avec de l'anhydride carbonique, dont on se débarrasse ultérieurement par la potasse. Enfin, un traitement par l'étincelle électrique en présence d'un peu d'oxygène et de potasse permet l'élimination de quelques traces d'azote et de gaz combustibles. Si l'on a soin d'enlever l'excès d'oxygène par le phosphore, il ne reste plus, pour terminer le dosage, qu'à mesurer le résidu composé d'argon purifié.

Voici quelques uns des résultats obtenus par M. Schlœsing fils :

(1) Comptes-rendus. T. CXXIII, p. 377.
(2) Comptes-rendus. T. CXXI, p. 525, 604.

	ARGON dans 100 vol. d'air contenant 79,04 d'azote.
Moyenne de 5 analyses d'air normal prélevé dans Paris, à une dizaine de mètres au dessus du sol	0.9350
Air pris en Normandie, au sommet d'une colline, à 305 mètres d'altitude	0.9343
Air pris à 300 mètres d'altitude sur la Tour Eiffel.	0.9328
Air pris dans une galerie d'une mine de fer. . .	0.9354
Moyenne.	0.9340

L'auteur admet qu'il est utile de faire subir à ces nombres une correction de 0,7 pour 100, résultant des pertes subies pendant les manipulations.

L'inspection des chiffres ci-dessus montre l'invariabilité de la proportion d'argon dans l'atmosphère, les différences constatées étant incontestablement de l'ordre des erreurs d'expérience.

Des mesures analogues dues à M. Kellas et exécutées dans le laboratoire de M. Ramsay, ont fourni le nombre 1.186 pour la proportion d'argon renfermée dans 100 vol. d'azote atmosphérique pur. La moyenne des chiffres de M. Schlœsing conduirait au nombre 1.182. On voit qu'il existe une certaine concordance entre ces divers résultats.

De nouvelles déterminations, effectuées sur des gaz recueillis par M. Richard en mer et aux Açores, notamment au sommet de Pico, 2.275^{m}, sont encore venues confirmer ces résultats. Ces dernières analyses ont en effet fourni à M. Schlœsing (1) le nombre 1,184 ou 1,192 après correction. Si, maintenant que l'on connaît la proportion d'argon contenu dans l'atmosphère et sa densité, on en déduit par le calcul la densité de l'*azote atmosphérique*, on trouvera qu'un litre de ce gaz doit peser 1 gr. 2574.

(1) Comptes-rendus. T. CXXIII, p. 696.

Il est intéressant de faire remarquer que lord Rayleigh avait obtenu expérimentalement 1 gr. 2572.

Jusqu'à présent il n'a pas encore été question de l'atomicité de l'argon ; nous savons seulement que le poids d'une molécule d'argon est égal au double de la densité par rapport à l'hydrogène, soit 19,94 × 2 = 39,88.

L'inertie de ce corps en présence des réactifs, inertie que nous avons eu l'occasion de mettre en évidence, exclut *a priori* l'emploi des méthodes chimiques et nous oblige à avoir recours aux méthodes physiques, par exemple aux considérations qui découlent de la connaissance des chaleurs spécifiques.

En ce qui concerne un gaz, la détermination de la chaleur spécifique présente un caractère spécial ; en effet, elle pourra conduire à deux valeurs différentes, suivant que l'on opère à pression constante ou à volume constant, et, dans la plupart des cas, c'est le rapport de ces deux quantités que l'on évalue et qui intervient dans les calculs.

Cette estimation peut se faire aisément, en appliquant la formule de Newton, modifiée par Laplace.

$$v = \sqrt{\frac{\gamma\, p}{d}} \tag{1}$$

on en déduit

$$\gamma = \frac{v^2\, d}{p} \tag{2}$$

c'est-à-dire que le rapport des deux chaleurs spécifiques d'un gaz, peut se déterminer en mesurant la vitesse du son dans ce gaz et en notant en même temps sa densité et sa pression.

En employant la méthode de Kundt, basée sur ce principe, que les longueurs des ondes de compression et de dilatation sont proportionnelles à la vitesse du son, on a les équations

$$(3) \qquad n\,\lambda_{\text{air}} = v_{\text{air}} \sqrt{\gamma \frac{p}{d} (1 + \alpha\, t)_{\text{air}}}.$$

et

$$(4) \qquad n\,\lambda_{\text{argon}} = v_{\text{argon}} \sqrt{\gamma \frac{p}{d} (1 + \alpha\, t)_{\text{argon}}}.$$

dans lesquelles n est le nombre de vibrations par seconde, λ la longueur d'onde du son et α le coefficient de dilatation des gaz pour une variation de température de 1°, soit 0,00367. Si donc le produit $p\ (1 + \alpha t)$, peut être considéré comme identique pour l'argon et pour l'air, la valeur de γ pour l'argon sera fournie par la proportion

$$(5) \qquad \frac{\lambda^2\, d_{\text{air}}}{\lambda^2\, d_{\text{argon}}} = \frac{1{,}408}{\gamma_{\text{argon}}}$$

Le nombre 1,408 exprimant la valeur du rapport entre les deux chaleurs spécifiques de l'air.

Ces mesures, effectuées avec grand soin dans le laboratoire de M. Ramsay par MM. Randall et Kuenen, conduisirent au nombre 1.66, différant un peu du nombre 1,4 admis pour un grand nombre de gaz.

D'autre part Clausius a montré que si K est l'énergie de translation des molécules d'un gaz et H leur énergie cinétique on a la formule

$$(1) \qquad \frac{K}{H} = \frac{3}{2} \quad \frac{C - c}{c}$$

dans laquelle C et c représentent respectivement les chaleurs spécifiques à pression constante, et à volume constant. Or, nous venons de voir que le rapport entre ces deux quantités est égal à 1.66 soit $1 + \frac{2}{3}$

Si nous mettons la formule (1) sous la forme

$$(2) \qquad \frac{K}{H} = \frac{3}{2} \left[\frac{C}{c} - 1 \right]$$

et qu'on remplace $\frac{C}{c}$ par sa valeur $1 + \frac{2}{3}$, on aura

$$(3) \qquad \frac{K}{H} = \frac{3}{2} \left(1 + \frac{2}{3} - 1 \right) = \frac{3}{2} \times \frac{2}{3} = 1$$

Donc K = H ; c'est-à-dire que l'énergie cinétique totale du gaz est employée au mouvement de translation de ses molécules.

Cette absence d'énergie interatomique, qui se retrouve dans la vapeur de mercure, est considérée comme une preuve du caractère monoatomique d'un corps. En ce qui concerne l'argon, elle exclut en même temps l'idée de complexité moléculaire de ce corps qui est donc bien un élément.

Si nous admettons pour la densité de l'argon par rapport à l'hydrogène le nombre 20, son poids moléculaire sera 40, mais cette valeur représentera en même temps son poids atomique puisque la molécule de l'argon est monoatomique.

Cette valeur de 40 pour le poids atomique de l'argon, rend difficile son introduction dans le système périodique de Mendeleeff ou exige l'existence d'un corps simple encore inconnu et dont le poids atomique serait 20 (1) Les deux premières lignes du tableau périodique font ressortir l'intérêt de cette hypothèse.

Li = 7	Gl = 9,2	B = 11	C = 12	Az = 14	O = 16	F = 19	? = 20
Na = 23	Mg = 24,3	Al = 27	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	A = 40

M. Ramsay se mit à la recherche de cet élément hypothétique.

Après un certain nombre d'essais en collaboration avec MM. Collie, Travers, puis Mlle Emily Aston et demeurés infructueux, le savant anglais eut l'idée de faire porter ses recherches sur l'*air liquide*.

(1) Ramsay. Revue générale de chimie pure et appliquée. Tome I, n° 2.

On peut en effet se procurer en abondance de l'air liquéfié à l'état statique. Avant d'aborder l'exposé des travaux de M. Ramsay, il convient d'indiquer les divers modes de liquéfaction des gaz actuellement en usage.

M. Cailletet a le premier employé la *détente* pour obtenir la liquéfaction de l'air qu'il n'avait pu montrer qu'à l'état de brouillard et pendant un très court espace de temps.

La formule $$T_1 = T_0 \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{2}{7}} \qquad (1)$$

donne le moyen de calculer à priori l'abaissement de température produit au moment de la détente. Cette formule fournit la température finale T_1 d'un gaz qui passe de la pression P_0 à T_0 à la pression finale P_1.

En partant d'une température T_0 la plus basse possible et d'une pression élevée, on conçoit qu'il est possible d'arriver à un abaissement de température considérable.

Le calcul donne pour $T_0 = 75^\circ$ et pour $P_0 = 140$ atmosphères, une température de — 220°. MM. Cailletet, Wroblewski, Olszewski et d'autres savants ont appliqué ce principe à la liquéfaction des gaz et ils ont vu le succès couronner leurs efforts, sauf en ce qui concerne l'hydrogène.

M. le professeur Dewar a réalisé un appareil pratique de liquéfaction des gaz qui a rendu facile la production en abondance de l'air liquide.

Cet appareil (2) consiste essentiellement en un serpentin capillaire à triple effet refroidi au moyen d'un mélange d'alcool et d'acide carbonique neigeux, dont on peut encore abaisser la température par l'emploi d'une machine pneumatique.

L'air préalablement comprimé à 180 atmosphères, circule dans le serpentin où il se refroidit, puis se liquéfiant au moment où on produit la détente, vient se rendre dans un

(1) T_1 et T_0 sont exprimées en températures absolues.

(2) Revue générale des Sciences, 1896, p. 274.

récipient à deux parois, entre lesquelles on a réalisé par divers artifices une pression de 3 milliardièmes de millimètre. Ce vide constitue un écran qui empêche le réchauffement trop rapide de l'air liquide. L'appareil de M. Dewar peut fournir un demi-litre d'air liquide à l'heure. L'évaporation de l'air liquide à basse température permet d'obtenir de l'air solide ou plutôt une pâte d'azote contenant de l'oxygène liquide.

L'air liquide de couleur bleutée a pour densité 0,910. Il commence à bouillir à — 190° en dégageant d'abord de l'azote qui finit par disparaître totalement en laissant de l'oxygène.

Le Dr Linde, de Munich, a d'autre part construit un appareil (1) dans lequel les serpentins s'emboîtent les uns dans les autres. La détente seule de l'air fait tous les frais de la réfrigération.

Le Dr William Hampson, précédant de quelques mois M. Linde, a également imaginé un appareil (2) basé exclusivement sur l'emploi de la détente et sans le concours d'une réfrigération artificielle étrangère.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces appareils, renvoyant le lecteur aux publications, dans lesquelles il en pourra trouver le détail et nous terminerons cet aperçu en empruntant à M. Dommer (3), sa classification des machines pour liquéfier les gaz en trois groupes.

1° Les machines à cascades et à cycles multiples. Exemple : la machine de Leyde (4) a trois cycles : chlorure de méthyle, éthylène, oxygène. Leur fonctionnement est parfait, mais les frais d'établissement sont considérables ;

2° Les machines à détente avec production de travail extérieur (Siemens), basées sur le principe thermodynamique de

(1) Génie civil, 1896, p. 97.

(2) Revue générale des Sciences, 1896, p. 329.

(3) Conférence du 16 février 1899 à l'Association française pour l'avancement des Sciences.

(4) Revue générale des Sciences, 1896, p. 381.

l'abaissement de température d'un gaz qui se détend. L'abaissement de température, théoriquement illimité, se limite bientôt dans la pratique, par l'impossibilité de réaliser des pressions suffisamment élevées dans les compresseurs ;

3° Les machines utilisant le phénomène Joule-Thomson, c'est-à-dire l'abaissement de température d'un gaz qui se détend sans produire de travail extérieur (Linde et Hampson). Ce sont actuellement les seules vraiment pratiques.

C'est la machine Hampson qui a fourni à M. Ramsay l'air liquide, sur lequel il a fait porter ses investigations en collaboration avec M. Travers (1).

Les auteurs ont fait évaporer lentement 750^{cc} d'air liquide, à l'exception des dix derniers centimètres cubes.

Le gaz provenant de ce résidu a été recueilli, on l'a privé d'oxygène par le cuivre métallique, et d'azote, d'abord par son passage sur un mélange de chaux et de magnésium, puis en le soumettant à l'action de l'étincelle électrique en présence d'oxygène et de soude.

Le résidu final, occupant un volume de 26^{cc} 2, examiné au spectroscope, a fourni le spectre de l'argon et de plus un spectre jusqu'alors inconnu et comprenant deux lignes bien caractéristiques, l'une dans le jaune, mais non identique avec la raie D^3 de l'hélium, et l'autre dans le vert.

Le gaz obtenu a pour densité 22, 47 (celle de l'oxygène étant 16) tandis que celle de l'Argon est seulement 20.

De plus le rapport des chaleurs spécifiques mesuré par la méthode de Kundt a fourni le nombre 1.66, ce qui tend à prouver que le nouveau gaz est bien un élément et un élément monoatomique.

Les auteurs se réservent le droit de compléter l'histoire de ce corps qu'ils ont nommé *Krypton*, c'est-à-dire *caché*.

L'air renferme donc un nouveau gaz, élémentaire, plus lourd

(1) Comptes-rendus. T. CXXVI, p. 1610.

que l'argon, moins volatil que l'azote, l'oxygène et l'argon. A la suite de la communication des savants anglais, M. Berthelot (1) a fait remarquer que la forte raie verte du Krypton coïncide sensiblement avec la raie brillante n° 4 de l'aurore boréale et il propose de donner au nouveau gaz le nom d'*éosium*.

Enfin, ajoutons que d'une part MM. Kayser et Friedlander ont cru trouver une raie jaune dans l'argon de l'atmosphère qui se retrouve dans les raies du Krypton, tandis que d'autre part MM. Troost et Bouchard (2), examinant le spectre du gaz des sources de Cauterets, ont pensé que, en raison de l'abondance de ses raies dans le rouge et dans l'orangé, ce gaz pouvait renfermer quelque élément inconnu.

MM. Ramsay et Travers s'étant proposés avant tout d'étudier les parties les moins denses de l'argon, la découverte du Krypton ne pouvait les satisfaire complètement, aussi ont-ils continué leurs recherches et avec un plein succès, car elles leur ont permis d'établir l'existence de trois nouvelles substances gazeuses : le *néon*, le *métargon* et le *xénon*.

Voici comment ont été découverts ces trois gaz : (3)

L'argon ayant été liquéfié puis abandonné à une lente ébullition, les auteurs ont recueilli dans le gazomètre à mercure les portions les plus légères.

La densité du gaz ainsi recueilli était de 14,67, et le rapport des chaleurs spécifiques égal à 1,66. Au spectroscope on observait, outre le spectre de l'argon, une masse de lignes assez importantes, jaunes orangées et rouges. On était donc probablement en présence d'un nouvel élément souillé d'argon.

En essayant de liquéfier ce mélange, les auteurs ont reconnu qu'une portion seulement du gaz, constituée précisément par de l'argon, se liquéfiait, tandis que l'autre portion conservait l'état gazeux.

(1) Comptes-rendus. T. CXXVI, p 1613.
(2) Comptes-rendus, 27 septembre 1895.
(3) Chem. News. T. 78, p. 154-155; Revue générale de Chimie pure et appliquée (1899), p. 53, et Comptes-rendus, T. CXXVI, p. 1762.

Ce résidu gazeux dont la densité se trouvait être de 9,67, donnait malheureusement encore le spectre de l'argon, et un examen plus rigoureux, dû à M. Baly, permit de mettre également en évidence les raies de l'hélium.

Ce gaz, appelé *néon* par les auteurs, était donc rendu, d'une part un peu plus lourd par des traces d'argon, d'autre part un peu plus léger par suite de la présence signalée de l'hélium.

Pour séparer le néon des deux autres gaz en présence, les auteurs ont eu recours à la différence de solubilité des gaz dans un solvant approprié, et ils ont choisi comme solvant, dans ce cas spécial, l'oxygène liquéfié.

Le néon brut a donc été mélangé à une quantité d'oxygène suffisante pour obtenir une condensation à peu près totale à la température d'ébullition de l'air liquide sous faible pression.

La portion non condensée (environ 1/5) a été séparée et considérée comme riche en hélium ; la portion moyenne a été considérée comme du *néon purifié* et le résidu regardé comme un mélange d'argon et de néon.

Naturellement, ces diverses portions renfermaient en outre une certaine quantité d'oxygène.

Après avoir éliminé l'oxygène contenu dans le *néon purifié*, on a mesuré la densité et l'indice de réfraction du corps ainsi obtenu. La quantité de matière, s'élevant à 30^{cc} sous 250^{mm} de pression, pesait 0,0095 gr.

Deux essais ont donné pour la densité 10,04 et 10,19.

L'indice par rapport à l'air est de 0,038.

Le rapport de ces deux chaleurs spécifiques a la valeur théorique de 1,655.

C'est dire que ce gaz est monoatomique. Mais ces nombres ne peuvent être adoptés sans restriction, car le néon purifié contient encore de l'argon et de l'hélium. Une seconde purification n'a pas permis d'obtenir l'élimination complète de

l'argon, et dans le gaz obtenu, de densité moindre d'ailleurs, les lignes de l'hélium devenaient plus apparentes.

MM. Ramsay et Travers préparent une grande quantité de *néon* dans le but d'obtenir ce singulier corps à l'état pur. Avant de quitter le néon, signalons que M. Baly a fait l'étude spectroscopique de ce corps, en éliminant les lignes de l'argon et de l'hélium au moyen d'écrans photographiques superposés. Le tube illuminé par le courant possède une lumière rouge orangé. Le spectre est formé d'un grand nombre de raies très fortes dans le rouge orangé, dans le jaune et de quelques lignes dans le violet foncé.

En étudiant les portions les moins volatiles provenant de la distillation de l'argon liquéfié, MM. Ramsay et Travers ont découvert, à côté du krypton déjà signalé, deux nouveaux gaz.

Le premier de ces gaz, appelé *métargon*, reste comme résidu mêlé à de l'argon quand on évapore de l'air liquide et que l'argon a été aussi éliminé.

Ce gaz, que les auteurs n'ont pu obtenir exempt d'argon, possède la curieuse propriété de donner, en présence de la potasse et sous l'action de l'étincelle électrique, le spectre de Swan, c'est-à-dire celui de l'oxyde de carbone.

La densité du métargon = 19.87 ; celle de l'argon étant de 19.94. Son spectre diffère absolument de celui de l'argon; comme lui le métargon est monoatomique.

Enfin le plus dense des gaz découverts dans l'air liquide a reçu le nom de *Xénon* (étranger). Sa densité atteint 32,5.

Le spectre de ce gaz, qui se rapproche de celui de l'argon, renferme un grand nombre de lignes dont aucune ne possède une intensité bien remarquable.

Comme le spectre de l'argon il est susceptible de se modifier quand on intercale dans le circuit une bouteille de Leyde et un oscillateur.

En résumé, l'étude de l'azote atmosphérique d'une part, l'examen de l'air liquide d'autre part, ont fourni à M. Ramsay

et à ses collaborateurs, outre l'argon, quatre nouveaux gaz : le krypton, le néon, le métargon et le xénon.

La détermination des densités de l'argon brut (19,94), et de l'argon purifié (19,96) met en évidence une très légère différence due sans doute à la présence du néon dont la proportion dans l'air atteint 1/40.000. Quant aux autres gaz, ils existent en quantité trop minime pour pouvoir intervenir d'une manière sensible dans l'évaluation de cette constante, M. Ramsay n'a pu en effet déceler la moindre trace de xénon en opérant sur quinze litres d'argon.

C'est donc par des travaux ultérieurs effectués sur de grandes masses d'air liquide que pourra se compléter l'histoire de ces nouveaux constituants de l'air atmosphérique.

Chapitre VI

L'équilibre atmosphérique.

Parmi les principaux constituants de l'air, il y a lieu de citer l'oxygène, l'acide carbonique et enfin l'azote à l'état d'élément ou de combinaison.

Nous allons, dans ce dernier chapitre, essayer de montrer par suite de quels cycles, ces diverses substances se maintiennent dans l'atmosphère en proportion sensiblement constante, comment elles naissent, quel rôle elles sont susceptibles de jouer dans la nature et pourquoi elles disparaissent à mesure que leur proportion tendrait à s'accroître indéfiniment.

Ainsi que nous l'avons mentionné précédemment, Lavoisier a le premier montré, d'une façon nette, le rôle de l'oxygène dans la respiration.

On admet aujourd'hui que sur 2.000 litres d'oxygène qui sont introduits en 24 h. dans le poumon de l'adulte, 520 litres environ, c'est-à-dire à peu près le 1/4, sont employés aux combustions organiques, outre ce qui concourt à la formation des 400 litres de gaz carbonique expiré. Cet échange gazeux nous explique la transformation du sang noir en sang rouge. En effet, il se fait au niveau de la surface pulmonaire, un échange dans lequel le globule sanguin se charge d'oxygène, tandis que le plasma du sang laisse dégager l'acide carbonique qu'il contenait en dissolution et surtout en combinaison. Ce n'est donc pas au niveau de la surface pulmonaire que se font les *combustions respiratoires*; elles se font dans l'intimité de tous les tissus. Le sang est essentiellement l'intermédiaire entre les

tissus et l'air extérieur, pour le transport du gaz nécessaire aux combustions (oxygène) et du gaz produit par ces combustions (acide carbonique).

Si la pression extérieure diminue considérablement l'oxygène est à une trop faible tension et le sang n'en renferme que des proportions insuffisantes pour entretenir la vie.

Si dans un milieu confiné l'acide carbonique s'accumule, sa pression devient telle qu'elle s'oppose à l'exhalaison pulmonaire carbonique et l'animal périt asphyxié par l'excès d'acide carbonique quand même l'oxygène lui serait fourni en quantité suffisante.

Les effets singuliers qu'exerce l'augmentation considérable de pression intérieure sont dus à la forte tension de l'oxygène, condition qui arrête toutes les combustions corrélatives au mouvement vital.

L'homme appartient à la classe des animaux à sang chaud (37° sous l'aisselle), il produit de la chaleur près de 3.000 cal. par 24 heures (112 par heure). Cette chaleur est le résultat des combustions qui ont lieu dans l'intimité de *tous les tissus* et aussi des dédoublements et autres actes chimiques très complexes dont les éléments anatomiques sont le siège, ou qui tout au moins se passent dans le sang des capillaires au niveau de ces éléments anatomiques.

Aussi le sang veineux général (ventricule droit) est-il plus chaud que le sang artériel. Le sang se rafraîchit au lieu de s'échauffer en passant par le poumon.

Par les nerfs vaso-moteurs, le système nerveux règle la distribution de la chaleur; il en règle aussi la *production* car les nerfs *vaso-dilatateurs* sont *calorifiques* et les *vaso-constricteurs* sont *frigorifiques*.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces considérations d'ordre purement physiologique et nous n'en retiendrons que ce fait : l'oxygène est nécessaire à la vie des animaux, qui

l'absorbent dans l'acte de la respiration en restituant de l'acide carbonique.

Cet élément serait donc condamné à disparaître si un phénomène corrélatif de celui qui préside à son absorption ne venait rétablir l'équilibre sur le point d'être compromis.

En effet, aux expériences ayant pour but de mettre en évidence l'absorption de l'oxygène sont venus se joindre des expériences dues à Priestley, Ingenhousz, de Sénebier, puis à Théodore de Saussure. Il en résultait que les végétaux émettent l'élément aérien absorbé par les animaux et ont la propriété d'améliorer l'air atmosphérique vicié par la respiration et par les combustions, car celles-ci, de même que les fermentations, les éruptions volcaniques et autres phénomènes géologiques, ont également pour effet d'enrichir l'air en acide carbonique.

Dans leur *statique chimique des êtres organisés,* Dumas et Boussingault énonçaient ainsi la loi du phénomène. « L'oxygène enlevé par les animaux est restitué par les végétaux ; les premiers consomment de l'oxygène ; les seconds produisent de l'oxygène ; — les premiers brûlent du carbone, les seconds produisent du carbone ; — les premiers exhalent de l'acide carbonique ; les seconds fixent de l'acide carbonique ».

En ce qui concerne les végétaux, le phénomène est plus complexe que se l'étaient imaginé tout d'abord les anciens botanistes. Ayant remarqué que des échanges gazeux s'établissaient entre la plante et l'air extérieur, ils avaient constaté, à la suite d'analyses portant sur les gaz exhalés et sur les gaz ingérés, que ces échanges étaient de deux sortes. Pendant la nuit la plante absorbait de l'oxygène et elle rejetait de l'acide carbonique, tandis que pendant la journée en plein soleil c'était l'inverse qui se produisait. Ils en déduisaient que la plante avait deux respirations ; l'une *diurne* et l'autre *nocturne,* la première comparable à celle des animaux, la seconde au contraire particulière aux végétaux.

Une étude plus approfondie de ces phénomènes montra qu'il n'en était pas ainsi.

Les travaux des savants déjà cités auxquels vinrent se joindre ceux de Garreau, de Boussingault et de bien d'autres encore établirent que la respiration proprement dite, c'est-à-dire l'absorption d'oxygène et l'exhalaison d'acide carbonique, a lieu continuellement, tant pendant le jour que pendant la nuit. Ils établirent aussi que chez les plantes vertes, et chez celles-là seulement, il se produisait pendant la journée un phénomène indépendant du premier. Il y avait décomposition de l'acide carbonique et exhalaison d'oxygène, les gaz que l'on analyse pendant le jour ne sont que la résultante de ces deux phénomènes. Or, comme le second est plus puissant que le premier, la respiration ordinaire est complètement masquée. C'est ce deuxième phénomène que l'on a désigné sous le nom de fonction *chlorophyllienne*.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces phénomènes, dont la résultante peut se traduire par un gain en oxygène pour l'air et en carbone pour la plante.

La plante s'assimile le carbone, sous forme d'acide carbonique, et s'en sert pour former les combinaisons innombrables constituant son organisme. Le carbone pénètre avec l'alimentation végétale dans le corps de l'animal, et ne l'abandonne que sous forme d'acide carbonique ou de combinaison qui, comme l'urée, se décomposent très vite en dehors de l'organisme avec production d'acide carbonique. Le carbone abandonne ainsi l'organisme sous la forme même qu'il avait revêtue pour y entrer et retourne à l'atmosphère pour accomplir une nouvelle évolution.

Quant à l'oxygène, on pourrait supposer qu'il a de tout temps fait partie de l'atmosphère terrestre, M. Phipson (1) ne partage pas cette manière de voir et suppose que l'oxygène

(1) Comptes-rendus. T. CXVI et CXXI.

a été peu à peu introduit dans le mélange primitivement composé d'azote, d'acide carbonique et de vapeur d'eau, à la suite des phénomènes dont les végétaux primitifs ont dû être le siège. La vie animale n'a pris naissance sur la terre que lorsque la quantité d'oxygène est devenue suffisante pour faciliter le développement des cellules. Si ce gaz augmente sans cesse, quoique très lentement, ainsi qu'il est permis de le supposer d'après les études de M. Phipson, on peut admettre que dans des milliers de siècles, la vie sur la terre se trouvera modifiée.

En ce qui concerne l'acide carbonique, sa proportion dans l'air se trouve encore régularisée en dehors de l'influence des végétaux par suite de sa solubilité dans l'eau et de la propriété qu'il possède de s'unir au carbonate de calcium pour donner un bicarbonate. Quand la tension du gaz carbonique dans l'atmosphère vient à augmenter, l'eau de mer en dissout une nouvelle proportion qui passe à l'état de bicarbonate de calcium. Si, au contraire, la tension du gaz carbonique diminue, l'eau de mer en abandonne une certaine quantité provenant de la dissociation d'une certaine quantité de bicarbonate de calcium.

L'Océan joue ainsi vis-à-vis de l'atmosphère le rôle de régulateur de la proportion de gaz carbonique et maintient les conditions nécessaires à l'existence et au développement des êtres vivants.

Cependant, malgré le fonctionnement régulier de ces phénomènes si merveilleusement associés, les géologues s'accordent à reconnaître qu'autrefois la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air était plus forte. On peut se demander quelles sont les causes de cette diminution et si elles sont de nature à compromettre dans l'avenir l'alimentation du monde végétal ?

La formation de nouveaux dépôts houillers immobilise bien une quantité considérable d'acide carbonique mais on peut admettre que la compensation se produit dans l'utilisation du charbon extrait des anciens dépôts actuellement en exploitation.

Une autre cause plus sérieuse de diminution de l'acide

carbonique résulte de la dissociation des roches de la croûte terrestre et du remplacement de l'acide silicique par l'acide carbonique. Cette substitution se produit d'une manière continue à la surface du globe et la formation ininterrompue de ces carbonates est une cause de disparition de l'acide carbonique actif, de plus en plus difficilement compensée par la réaction inverse se produisant dans l'intérieur du globe à haute température. A mesure que cette température s'abaisse, la proportion d'acide carbonique, se dégageant du sol par les volcans ou autrement, va en diminuant et l'on peut supposer qu'il arrivera un moment où, ce gaz faisant défaut dans l'atmosphère, la vie organique se trouvera définitivement suspendue.

En raison de son inertie en présence des agents chimiques, on pourrait supposer que l'azote a simplement pour effet de diluer l'oxygène de l'air et de lui permettre de jouer ainsi sans exagération le rôle important qui lui est assigné dans la nature.

Un examen attentif des faits montre qu'il n'en est rien et que l'azote lui aussi est un des grands facteurs de la vie organique. Tous les tissus animaux et végétaux contiennent en effet une notable proportion d'azote et de plus cet élément est absolument indispensable à leur existence. Les animaux l'empruntent au règne végétal et celui-ci le puise dans la nature sous divers formes. Ce sont ces modes d'assimilation dont nous allons essayer de donner un aperçu.

Dès que la composition de l'air fut établie à la suite des travaux de Lavoisier, les savants de cette époque, Priestley, puis Igenhousz, conclurent de leurs expériences que l'azote de l'air peut servir à la nutrition des plantes; cependant Th. de Saussure, en répétant les essais de Priestley, arriva à cette conclusion que la nutritiou azotée est due, non à l'azote gazeux mais bien à l'ammoniaque contenue dans l'atmosphère. Plus tard on fit intervenir les nitrates provenant de l'oxydation des matières azotées du sol, sous l'influence simultanée de l'oxy-

gène atmosphérique et d'un microbe spécial le *ferment nitrique*, découvert par MM. Schlœsing et Müntz et décrit plus tard par M. Winogradski.

Enfin, Müntz ainsi que M. Schlœsing ont montré que les plantes s'assimilent directement l'ammoniaque sans avoir besoin de la transformer en nitrate.

Pour avoir des notions plus exactes sur l'assimilation de l'azote atmosphérique par les végétaux ou par le sol, il faut arriver aux travaux importants exécutés sur cette matière par Boussingault et par Georges Ville. Cependant leurs conclusions étaient loin de présenter cette concordance qui est le critérium des phénomènes nettement définis.

Tandis que Boussingault niait la fixation de l'azote, Georges Ville l'affirmait. Pendant longtemps la question demeura en suspens, et les savants qui s'en occupèrent partageaient tantôt l'opinion de Boussingault comme Lawes et Gilbert, tantôt les idées de Georges Ville comme MM. Truchot, Dehérain et Atwater. Ce dernier faisait intervenir dans la fixation de l'azote sur les plantes l'action de l'électricité atmosphérique, action qui ne saurait être mise en doute après les belles expériences de M. Berthelot.

L'azote s'unissait au sol par l'intermédiaire de produits humiques, selon M. Truchot, et grâce à la présence de matières carbonées, d'après M. Dehérain.

Des expériences de M. Berthelot, relatives à la fixation de l'azote atmosphérique sur la terre végétale, exécutées pendant les années 1884 et 1885, montrèrent que, en ce qui concerne le sol, la faculté de fixer l'azote gazeux dépend essentiellement de la vie microbienne et ne résulte pas d'une action purement chimique.

Elle n'a pas lieu à basse température, elle est détruite à 100° et s'exerce aussi bien en vase clos qu'à l'air libre, moins à la lumière qu'à l'obscurité. La terre végétale fixe donc continuellement de l'azote ; en dehors de toute végétation proprement dite et cet azote provient de l'atmosphère, car il ne peut

être attribué à l'azote combiné apporté soit par l'atmosphère, soit par les eaux pluviales.

En effet, la pluie entraîne sous forme de nitrates plus d'azote au sol qu'elle n'en peut apporter sous forme d'ammoniaque, de nitrates et d'azote organique.

M. Schlœsing a, dans un important travail (1), établi la théorie de la circulation de l'ammoniaque atmosphérique et son rôle dans la nutrition des plantes.

Nous en avons cité quelques fragments à propos du partage de l'ammoniaque entre l'air et l'eau. Voyons maintenant quelles conséquences l'auteur a tirées de ses recherches.

La mer est une source importante d'ammoniaque, elle en renferme environ 0,4 milligrammes par litre. Cette ammoniaque peut, par suite de sa tension, passer dans l'air et en réparer les pertes.

Au moyen de quel cycle ? En voici, d'après M. Schlœsing, le mécanisme fort bien résumé par M. André (2) :

« L'ammoniaque empruntée à l'air par le sol nitrifie rapidement; l'ammoniaque fixée par les végétaux se change en matière protéique, laquelle, après la mort des plantes, fournit, soit de l'ammoniaque, restituée ainsi à l'atmosphère, soit des nitrates. Ou bien ceux-ci sont absorbés par la racine des plantes, ou bien ils passent dans les eaux de drainage et, de là, se rendent dans les fleuves, puis à la mer. La quantité de nitrates ainsi perdue est considérable. L'eau de la mer reçoit, en outre, par la pluie, une partie de l'acide nitrique formé dans l'air par les décharges électriques. Or, d'après M. Schlœsing, l'eau de la mer ne renferme que 0,2 à 0,3 milligrammes d'acide nitrique par litre. Celui-ci, constamment détruit, est sans doute employé par la végétation à la formation des composés azotés destinés à la nutrition des animaux marins. Là

(1) Comptes-rendus. T. LXXX, p. 175, 265; t. LXXXI, p. 1252; t. LXXXII, p. 747 et 846.

(2) Dictionnaire de physiologie, par Ch Richet, article azote, p. 969.

destruction de ces composés azotés, dans un milieu peu oxygéné, doit donner de l'ammoniaque, laquelle passe dans l'atmosphère pour être distribuée de nouveau aux continents où elle nitrifie, et ainsi de suite. Telle est la théorie de la circulation entre la mer, l'air et la terre. La mer, ainsi que nous l'avons vu, beaucoup plus riche en ammoniaque que l'atmosphère, est non seulement le réservoir de cet alcali, mais encore le régulateur de sa distribution. »

Quant aux pertes occasionnées par la décomposition des principes organiques azotés après la mort des êtres auxquels ils appartiennent, elles sont compensées et au-delà, par suite de la production d'acide nitrique dans l'atmosphère par combinaison directe de l'azote et de l'oxygène, sous l'influence des décharges électriques.

MM. Berthelot et André (1) ont montré, d'autre part, que le dégagement d'ammoniaque par le sol, déjà signalé antérieurement, est un phénomène constant et d'une observation facile qui peut d'ailleurs être attribué à une décomposition lente des principes amidés (2). MM. Gautier et Drouin ont par leurs expériences confirmé ce résultat.

D'après MM. Münts et Coudou (3), cette fermentation ammoniacale du sol serait une fonction due à un grand nombre d'espèces microbiennes.

Certaines terres, selon M. Schlœsing, dégagent de l'azote à l'état libre, surtout lorsque le sol est mal aéré et renferme beaucoup de matières organiques. Cet azote provient de la réduction des nitrates, attribuable, d'après MM. Dehérain et Maquenne, au développement de certains microorganismes anaérobies.

On voit donc que, en ce qui concerne la végétation, les pertes en azote proviennent de l'entraînement des nitrates par

(1) Boussingault. Agronomie. T. I, p. 292.
(2) Annales de Chimie (6). T. XI, p. 375.
(3) Comptes-rendus. T. XVI, p. 395.

les eaux météoriques, de dégagements gazeux (ammoniaque et azote libre) enfin et surtout de l'enlèvement des récoltes.

Les gains comprennent : l'apport des eaux météoriques, la fixation de l'ammoniaque par les végétaux et la formation des nitrates. Si l'on estime respectivement ces gains et ces pertes, on constate que ces dernières ne peuvent être compensées même par l'emploi des *engrais*. Il y a donc d'autres causes de fixation d'azote.

Or, nous avons déjà vu que ce gaz pouvait être emprunté directement à l'atmosphère par le sol, nous allons montrer maintenant que certains végétaux désignés autrefois sous le nom de *plantes améliorantes*, ont également la propriété de fixer directement l'azote atmosphérique.

George Ville avait attribué cette propriété aux *légumineuses*, mais ses expériences, fort discutées, nécessitaient de nouvelles recherches.

Les travaux de M. Berthelot et de MM. Hellriegel et Vilfarth firent cesser toute indécision.

Les légumineuses sont capables de se développer sur des sols pauvres en matière azotée, à condition que leurs racines se garnissent de *nodosités à bactéries*. Elles fournissent d'abondantes récoltes riches en azote et fixent par leurs racines cet élément dans la terre qui les porte.

Les observations de MM. Dehérain, Franck et Tacke, Bréal, Prazmovski vinrent confirmer l'existence de ce phénomène à laquelle MM. Schlœsing fils et Laurent appliquèrent la mesure.

Ces savants ont fait pousser des légumineuses dans les conditions où elles passent pour fixer l'azote gazeux et ils ont constaté cette fixation par la mesure avant et après du gaz azoté lui-même.

Ainsi se trouvait résolu, en grande partie par des savants français, ce problème qui excita pendant si longtemps l'intérêt des agronomes.

On en conclut des faits qui précèdent que tout l'azote puisé dans l'atmosphère y retourne au moyen du cycle suivant.

L'azote puisé dans l'atmosphère par les parties aériennes des plantes s'incorpore dans leurs tissus, ensuite dans ceux des animaux et forment les matières azotées.

Cette fixation est sans doute compensée par l'azote que restituent à l'air les *microbes dénitrifiants*, étudiés d'abord par MM. Dehérain et Maquenne, puis par MM. Gayon et Dupetit.

Ces infiniment petits détruisent les nitrates et les transforment en azote libre, s'ils se trouvent dans une terre privée d'oxygène.

L'azote des tissus vivants subit, après la mort, des métamorphoses multiples. Il est converti soit en ammoniaque, en nitrites, en nitrates et sous ces diverses formes, est susceptible d'une nouvelle assimilation.

Si l'on envisage ces multiples transformations au point de vue biologique, on trouve le contraste suivant entre la plante et l'animal.

La plante produit des substances organiques, l'animal les détruit. La vie de la plante est un processus synthétique, celle de l'animal un processus analytique.

La vie de la plante est un processus de réduction, celle de l'animal un processus d'oxydation.

La plante consomme de la force vive et met de la tension en réserve, l'animal épuise la tension et produit de la force vive.

Cependant, l'impossibilité dans laquelle on se trouve de tirer une limite morphologique rigoureuse entre la plante et l'animal, peut être étendue à ces phénomènes.

Il n'existe pas de contraste absolu entre l'activité vitale des plantes et des animaux, et on peut, avec Claude Bernard (1), concevoir le moment où il ne sera plus possible de scinder la chimie biologique en chimie végétale et en chimie animale.

La confusion tend à s'établir à mesure que la science progresse.

(1) Leçons sur les phénomènes de la vie, communs aux animaux et aux végétaux. Paris, 1878.

CONCLUSION

L'ensemble des matières réunies dans les divers chapitres de cet ouvrage nous permet d'en dégager quelques considérations d'un intérêt général.

C'est ainsi que l'exposé des idées attribuées aux anciens sur la nature de l'atmosphère montre suffisamment la difficulté que présentait l'établissement de sa composition exacte et de son rôle chimique et biologique.

L'insuffisance des méthodes d'investigation, jointe au peu d'étendue des connaissances scientifiques retarda longtemps la solution du problème et ce fut seulement au commencement du siècle, que Lavoisier et ses contemporains jetèrent les bases de l'édifice actuel, dont les pierres furent apportées peu à peu par un grand nombre de savants.

Cet édifice est-il achevé aujourd'hui ? Nul ne saurait l'affirmer. Les récents travaux de M. Ramsay semblent indiquer que l'atmosphère renferme dans son sein un certain nombre de substances ayant échappé aux recherches antérieures, soit à cause de leur inertie chimique, soit par suite de leur extrême dilution.

Ces découvertes sont de nature à stimuler l'activité des chimistes en quête de faits nouveaux et imprévus.

La connaissance exacte de la composition de l'atmosphère présente, outre l'intérêt théorique, de multiples avantages. Elle permet de rechercher la fonction des divers agents qui la constituent, fonctions des plus importantes, puisqu'elles sont directement liées aux phénomènes de la vie.

La nécessité de la présence dans l'air de certaines substances entraîne l'étude des moyens de conservation de ces précieuses matières. De là, l'établissement de cycles au moyen desquels on explique leur naissance, leur rôle et leur disparition.

L'invariabilité relative de constitution, attribuée à l'air, cesse ainsi de demeurer inexplicable, tandis que l'étude de l'atmosphère, dans son passé et dans son avenir, donne lieu aux hypothèses les plus curieuses, relativement à la transformation de sa composition sous l'influence de milliers d'années de vie organique.

D'autres corps peuvent exister dans l'air et y jouer un rôle néfaste. On conçoit tout l'intérêt que présente la recherche de ces corps et l'institution de méthodes susceptibles d'en amener la destruction.

Telles sont les grandes lignes de la question.

On voit que malgré toutes nos connaissances sur le sujet, l'étude de l'air atmosphérique mérite encore qu'on y porte quelque intérêt.

On sait aujourd'hui le rôle joué dans la nature, soit par les microorganismes, soit par les quantités infinitésimales d'une espèce chimique. Celle-ci agissant par elle-même ou par suite d'une action de présence rendant possible la réalisation d'un phénomène.

La découverte de nouvelles substances existant dans l'air, en proportions infinitésimales, et douées de propriétés actives directes ou indirectes, peut, tout en contribuant à doter la science de données nouvelles, jeter quelque lumière sur certains faits, demeurés obscurs.

C'est ainsi que, peu à peu et par des efforts répétés, les savants réussiront à pénétrer dans l'intimité de la nature, en mettant d'accord les phénomènes dont elle est constamment le siège avec les résultats de leurs consciencieuses et patientes recherches.

TABLE DES MATIÈRES

LILLE. — IMPRIMERIE LE BIGOT FRÈRES.